

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表 2001-509312

(P 2001-509312A)

(43) 公表日 平成13年7月10日 (2001. 7. 10)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
H 0 1 L	41/18	H 0 1 L	41/18 1 0 1 A
C 3 0 B	29/32	C 3 0 B	29/32 D
H 0 1 L	41/09	H 0 1 L	41/18 1 0 1 F
	41/187		41/08 C

審査請求 未請求 予備審査請求 有

(全 5 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-532223
(86) (22) 出願日 平成10年1月27日 (1998. 1. 27)
(85) 翻訳文提出日 平成11年7月27日 (1999. 7. 27)
(86) 国際出願番号 PCT/US98/01521
(87) 国際公開番号 W098/33220
(87) 国際公開日 平成10年7月30日 (1998. 7. 30)
(31) 優先権主張番号 08/789, 579
(32) 優先日 平成9年1月28日 (1997. 1. 28)
(33) 優先権主張国 米国 (U S)
(31) 優先権主張番号 60/039, 611
(32) 優先日 平成9年3月12日 (1997. 3. 12)
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 ザ ペンステート リサーチファウンデーション
アメリカ合衆国16802ペンシルベニア州
ユニバーシティ・パーク、オールド・メイ
ン 304
(72) 発明者 パーク・セナーイーグ
アメリカ合衆国16801ペンシルベニア州
ステート・カレッジ、ウォウペラニ・ドラ
イブ 445、ナンバー ディー22
(74) 代理人 弁理士 岡田 次生 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超音波変換器のためのリラクサー強誘電体単結晶

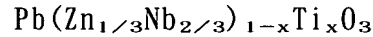
(57) 【要約】

ニオブ酸鉛亜鉛-チタン酸鉛固溶体 (0から5mole%チタン酸鉛) の<001>配向の結晶は、85%を超える高い電子機械的な結合をもち、 $10 \times E_c$ (E_c は保磁力場) より大きい電界レベルで電界誘起の相転移を示し、変換器駆動電圧の増大、製作劣化の低下、および92%までの高い電子機械的な結合により高い感度/大きなバンド幅の変換器特性が得られた。ニオブ酸鉛マグネシウム、-チタン酸鉛固溶体 (20から50mole%のチタン酸鉛) の<001>配向の結晶も85%を超え94%までの高い電子機械的な結合を示し、高感度および大きいバンド幅を示す変換器に形成することができる。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

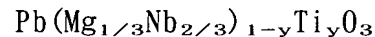
1. ニオブ酸鉛亜鉛－チタン酸鉛固溶体の単結晶を備える変換器であって、該ニオブ酸鉛亜鉛－チタン酸鉛固溶体の単結晶は、次の式で表される組成をもつ、



ここで、 $0 \leq x < 0.05$ である。

2. 上記単結晶は、それぞれの疑似立方<001>方向に沿って配向されている請求項1に記載の変換器。

3. ニオブ酸鉛マグネシウム－チタン酸鉛の単結晶を含んでいる変換器であって、該ニオブ酸鉛マグネシウム－チタン酸鉛固溶体の単結晶は、次の式で表される組成をもつ、



ここで、 $0.20 < y \leq 0.50$ である。

4. y が $0.20 < y \leq 0.35$ の範囲にある請求項3に記載の変換器。
5. y が $0.35 < y \leq 0.50$ の範囲にある請求項3に記載の変換器。
6. y が $0.25 < y \leq 0.33$ の範囲にある請求項3に記載の変換器。
7. 上記単結晶がそれぞれの疑似立方<001>方向に沿って配向されている請求項3に記載の変換器。

【発明の詳細な説明】

超音波変換器のためのリラクサー強誘電体単結晶

技術分野

この発明は、強誘電体を使用する変換器に関し、より具体的には、ニオブ酸鉛亜鉛-チタン酸鉛またはニオブ酸鉛マグネシウム-チタン酸鉛固溶体の単結晶を使って造られる電気機械的変換器に関する。この組成物は、大きな相遷移電界値を示し、変換器駆動電圧の増大を可能にし、製造劣化を低減させ、85%より大きく最大94%の高い電気機械相互作用を可能にする。

背景技術

圧電変換器

圧電セラミックスは、現在比較的高結合(k_{ij})、広範囲の誘電率(K)および低誘電損を提供する超音波トランスデューサでの応用のための選択肢となっている材料である。これらの長所は、言い換えると比較的高感度、広帯域幅、インピーダンス整合および最小の発熱の形で変換器性能になる。

$\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) セラミックスは、高性能変換器応用のための中核であった。組成的には、PZTセラミックスは、正方相と菱面体相の間のモーフोटロピック (morphotropic) な相境界 (MPB) の近くにある。MPB組成物は、2つの等価エネルギー状態、すなわち正方相および菱面体相、の間の結合から生じる拡張分極率の結果、変則的に高い誘電性および圧電特性持ち、ポーリング・プロセスの間、最適ドメイン再配向を可能にする。アクセプターおよびドナー・ドーパントを使って更に修正すると、広範囲の圧電組成物が得られる。

代替MPBシステムは、でリラクサー (relaxor) ベースの強誘電体およびそれらの PbTiO_3 (PT) 固溶体において見つけることができる。鉛ベースの

リラクサー材料は、一般式 $\text{Pb}(\text{B}_1\text{B}_2)\text{O}_3$, ($\text{B}_1=\text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Sc}^{3+}, \dots, \text{B}_2=\text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}, \text{W}^{6+}, \dots$) による複雑なペロブスカイト (perovskite) である。リラクサーの特性は、広い、周波数分散する誘電性最大値である。修正された $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PSN-PT) のようなリラクサーPT組成物は、PZTセラミックスのそれと比較して優れた誘電性および圧電特性を持っているようである。しかし、強誘

電転移温度 T_c に関して分析するならば、(材料が先駆けの非強誘電体から強誘電まで相を変える温度は、自発分極および大きい誘電性の異常と関連する)、1つの型のセラミックで、全面的な変換器性能に重要な利点を提供するものは存在しない。

室温に関してキュリー温度 (T_c) を下方へ組成的に調節することによってMPBベースのセラミックスの圧電気アクティビティを増大させると、特性の温度従属性が強くなり、分極安定度が低下し、すなわち圧電アクティビティのエージング(老化) および喪失を招く。

リラクサーPTセラミックは、同様の T_c のPZTセラミックに匹敵する強化された誘電性および圧電特性を提供しないけれども、それは、圧電性MPBセラミックで現在利用可能でない極めて高い圧電的性質を示すリラクサーPTセラミックの単結晶形である。この重要な差異は、米沢ほか(Journal of Japanese Society of Powder Metallurgy, Vol 16, pp253-258, 1969)によって最初に認識され、次に、80から90%の範囲の k_{33} 値を持つ $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$ (PZN-PT) システムのMPB組成物に関し、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) の結晶成長および評価があとに続くKuwata et al. (Ferroelectrics, Vol 37, pp 579-582, 1981) で認識されている。

しかし、1969年に最初に報告されたPZN-PTシステムおよび後に報告されたPMN-PTシステム(1989)の高い結合および圧電性特性が数年間知られているが、高性能な生医学的な超音波変換器および関連したデバイスに対するそれらの将来性は、最近認識されたにすぎない。高性能な変換器のため

の $\text{Pb}(\text{B}_1\text{B}_2)\text{O}_3$ -PTクリスタルの開発に対する真剣な努力が、サイトーほかのUS特許5,402,791および5,295,487に開示されている。そこに、ニオブ酸鉛亜鉛-チタン酸鉛($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$)およびニオブ酸鉛マグネシウム-チタン酸鉛($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$) 固溶体のリラクサー・ベースの強誘電性の単結晶が開示されており、ここで、 $0.05 \leq x \leq 0.2$ および $0.05 \leq y \leq 0.2$ である。サイトーほかによって記述された $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ 固溶体に対する範囲 $0.05 \leq y \leq 0.2$ は、室温で非圧電性リラクサー(ミクロドメイン)領域 ($0.05 \leq y < 0.15$) を含む点に留

意する必要がある。 $0.15 \leq y < 0.20$ について、この発明によると、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ 固溶体の結晶が、MPBセラミックに匹敵する、80%未満の縦の結合を示す。

最適の結晶学的なカット（この場合、疑似立方の $\langle 001 \rangle$ ）が菱面体結晶のために利用されるとき、菱面体相から正方相への電界誘導相の遷移は、菱面体相における極の軸が $\langle 111 \rangle$ であるので、DCバイアスの下で発生することができる。相転移フィールド（電界）は、組成物に強く依存する、すなわち、MPBに近いほど遷移電界レベルが低い。なぜなら、それぞれ $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ および $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ について、組成がMPB($0.09 \leq x \leq 1.0$ および $0.35 \leq y \leq 0.40$)にあるとき、2つの結晶学的な状態（菱面体および正方）がお互いに近くなって最後には室温で共存するからである。

菱面体—正方の相転移は、圧電性特性および寸法の不連続な変化をもたらす。この寸法変化は、ポーリング中の機械的クランプのような、製作プロセス中の変換器性能に影響を及ぼしうる。変換器ポーリングは、通常フィールド冷却（ T_c より上の温度からのDCバイアス下の冷却）を含む。

図3は、 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3$ についての誘電率対温度のプロットを示し、菱面体から正方（100℃）および正方から立方（160℃）への遷移を示す。組成は別として、相転移フィールドは、温度が高くなると小さくなる。したがって、DCバイアス下で温度を高くすると、菱面体相が容易に正方

相に遷移する。

変換器が複数の四分の一波長整合レイヤーに付けられ、または音響エネルギーを結合し、横のモードを分離するために、中間の受動ポリマー・レイヤーを持つ圧電性素子を備える低インピーダンス・コンポジットの形をとる点に留意する必要がある。したがって、バイアス下で連続して冷却すると、受動ポリマーが低温でかなり堅くなった後、結晶が菱面体相にもどるようになり、弾性的に締めつけられた結晶になり、内部ストレスおよび機械的異常に至る。また、変換器が高くされた周波数で運転されるので、菱面体相の安定度が問題になる。駆動周波数を高くし増強された感度を得るために、変換器は、薄く、同じ駆動電圧で大きな電

界が得られるものでなければならない。したがって、 $\langle 001 \rangle$ 菱面体の結晶で相変換を避けるために、駆動電圧は、制限されなければならない。パルス発生のためにより高い電圧を加えるためには、菱面体の結晶の組成は、MPBから適切に離れていなければならない。

要約すると、リラクサー・ベースの単結晶の組成物によって示される問題は、次のとおりである。

1) ニオブ酸鉛マグネシウム-チタン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$) は、 $0.05 \leq y < 0.15$ のとき室温で圧電性でなく、 $0.15 \leq y \leq 0.20$ のとき従来のMPBセラミックに対して優れた圧電特性を示さない。

2) $0.05 \leq x \leq 0.09$ および $0.33 < y < 0.40$ として、菱面体のニオブ酸鉛亜鉛-チタン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$) およびニオブ酸鉛マグネシウム-チタン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$) についてのMPBに近い組成について、菱面体-正方の相遷移は、比較的低い電界で発生する。

圧電アクチュエーター

圧電性または電気ひずみセラミックスから造られる電子機械的なアクチュエータが、大きな生成力、高周波動作、正確な変位、速い応答時間または小デバイス・サイズを必要とする応用において使われる。しかし、電界誘発歪みが小さく信頼性が低いので、そのようなセラミックスのアクチュエータ応用のための使用は制限されている。

電界誘起の歪みは、アクチュエータについての最も重要なパラメーターである。これは、アクチュエータが提供することができる単位質量あたりのエネルギー・ペルの尺度である歪みエネルギー密度によって示され、次式のようになる。

$$e_{\max} = 1/\rho \cdot 1/4 \cdot (1/2 \cdot E(\epsilon_{\max})^2)$$

e_{\max} は歪みエネルギー密度であり、 E はアクチュエータの弾性係数で、 ϵ_{\max} は最大フィールド誘起歪みで、 ρ はアクチュエータの密度である。アクチュエータを設計するとき、最大歪みエネルギー密度は、できるだけ高くなければならない。電子アクティブなセラミックスにおいて、密度および弾性係数は、材料ごとにほとんど変わらない。したがって、合理的な電界 ($< 50 \text{ kV/cm}$) で達成される歪

みおよび最大歪みのレベルが、エネルギー密度パラメーターを支配する。

所与の電界についての歪みは、材料の圧電係数 (d_{33}) から判断される。柔らかいジルコン酸チタン酸鉛 (PZT) およびペロブスカイト・リラクサーPT($\text{Pb}((\text{B}_1, \text{B}_2)\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$ ($\text{B}_1=\text{Mg}^{+2}, \text{Zn}^{+2}, \text{Ni}^{+2}, \text{Sc}^{+3}, \dots \text{B}_2=\text{Nb}^{+5}, \text{Ta}^{+5}, \text{W}^{+6}, \dots$) ベースのモーフोटロピック (morphotropic) な相境界 (MPB) セラミックスは、約600から700pC/Nの圧電係数を提供する。しかし、利用可能な最良のアクチュエータの最大ひずみは、0.15%未満である。この限界は、材料の絶縁破壊強度および分極飽和によるものである。

柔らかいPZTおよびリラクサー-PbTiO₃ベースのセラミックスは、モーフोटロピックな相境界 (MPB) 組成を持つよう組成的に設計され、さらに、低下されたパラ電氣的 (paraelectric) - 強誘電転移温度 (T_c) を持つように設計され、高い圧電係数が得られる。しかし、この増加された圧電性アクティビティは、電界誘起のドメイン運動に起因する大きなヒステリシスを生じる。これは、低い位置決め精度および大きい発熱に結びつく。発熱は、低下された温度利用能範囲と組み合わせられ、圧電特性の低い温度安定度に結びつく。これは、駆動周波数を制限し、高周波駆動応用にこれらの高圧電係数セラミックスを利用することができなくする。

歪みは、圧電性セラミックスでヒステリシス最小となることができ、圧電セラミックスは、小さい圧電性係数 (d_{33}) を示す。PZT-4のような、堅い圧電は、約200から300pC/Nの圧電係数を示す。

商用のアクチュエータの中で使われるセラミック材料のもう一つのカテゴリは、電気歪み素子である。電気歪みは、加えられた電界の自乗に比例する。ニオブ酸鉛マグネシウム (PMN) たは小さいチタン酸鉛 (PT) コンテントをもつニオブ酸鉛マグネシウム-チタン酸鉛 (PMN-PT) 固溶体セラミックのようないくつかの材料は、ほとんどヒステリシスをもたないで有意な歪み ($>0.1\%$) を示す。

要約すると、市販の圧電性および電気ひずみセラミックスの問題は、次の点にある。

1) トータルの歪みが小さい ($\leq 0.15\%$)。

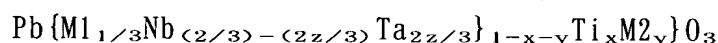
2) 小さい圧電係数 (d_{33}) $< 700 \text{ pC/N}$ および電気破壊強度により歪みエネルギー密度が小さい

3) 相当な発熱および低い位置決め精度に至る有意なヒステリシス。

歪み $> 0.15\%$ を成し遂げるために、電子アクティブな材料は、高い圧電係

数 ($d_{33} > 1000 \text{ pC/N}$) および高い絶縁破壊強度を持たなければならない。

概して、上で記述される先行技術電子アクティブな材料は、マルチ結晶構造に基づく。サイトーほかの米国特許5,295,487および5,402,791は、大きい電子機械的な結合係数を示すある範囲の圧電性単結晶材料を記述し、超音波変換器としてのそれらの使用を教える。サイトーほかによって教えられる材料の1つのセットは、亜鉛ニオブ酸鉛-チタン酸鉛の固溶体の形の単結晶に基づいている。単結晶のもう一つのセットは、次の式によって与えられる、



ここで、M1は、金属Zn、NiおよびMgのうちの1つを表し、M2がPt、Fe、RhおよびIrのうちの1つを表し、x、yおよびzは、それぞれ $0.05 \leq x \leq 0.2$, $0.00001 \leq y \leq 0.01$ および $0 \leq z \leq 0.1$ として定義される。

サイトーほかは、それらの材料のあるサブセットだけが高歪み係数を示すことを教示するものでない(高結合係数が必ずしも高歪み係数に等しくはないことは当業者に知られている)。以下の説明から明らかになるように、本願の発明者は、サイトーほかの材料のサブセットは、電界が001結晶軸に沿って全体的に加えられる限り、大きな歪みを示すことを発見した。

発明の開示

ニオブ酸鉛亜鉛-チタン酸鉛固溶体(0から5mole%のチタン酸鉛)の $\langle 001 \rangle$ 配向結晶は、高い電子機械的な結合 $> 85\%$ をもち、および電界レベル $> 10 \times E_c$ (E_c は保磁力場)で電界誘起の相転移を示し、増大された変換器駆動電圧、

低下された製作劣化、高い電子機械的な結合による92%までの高い感度/大きいバンド幅という変換器特性が得られる。ニオブ酸鉛マグネシウム-チタン酸鉛固溶体(20から50mole%のチタン酸鉛)の $\langle 001 \rangle$ 配向結晶も、85%より大きく94%までの

高い電気機械相互作用を示し、したがって、高感度および広バンド幅を示す変換器に形成することができる。

図面の簡単な説明

図1aおよび1bは、単結晶圧電素子および介在するポリマーを備えるこの発明による超音波変換器を示す。

図2aおよび2bは、それぞれニオブ酸鉛亜鉛-チタン酸鉛固溶体、およびニオブ酸鉛マグネシウム-チタン酸鉛固溶体の状態図を示す。

図3は、 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3$ についての誘電率対温度曲線を示し、菱面体から正方(100℃)および正方から立方(160℃)への遷移を示す。

図4は、ニオブ酸鉛亜鉛-チタン酸鉛($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$)についての、組成および結晶方位の関数として縦の結合を示す。

図5は、ニオブ酸鉛マグネシウム-チタン酸鉛($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$)についての、組成および結晶方位の関数として縦の結合を示す。

図6a、6b、6cは、〈001〉配向のニオブ酸鉛亜鉛-チタン酸鉛($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$)結晶の $P=f(E)$ 曲線を示す(それぞれ $x=0$ 、 $x=0.045$ および $x=0.08$ について)。

図7は、ポーリング後にユニポーラ電界を加えた(室温で $10 \times E_c$ を適用する)状態での、〈111〉および配向〈001〉のニオブ酸鉛亜鉛-チタン酸鉛

($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$)結晶についての $P=f(E)$ 曲線を示す($x=0$ について)。

図8は、ポーリング後にユニポーラ電界を加えた(室温で $10 \times E_c$ を適用する)状態で、それぞれ $x=0$ 、 $x=0.045$ および $x=0.08$ について、〈001〉配向のニオブ酸鉛亜鉛-チタン酸鉛($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$)結晶についての、 $P=f(E)$ 曲線を示す。

図9は、ポーリング後にユニポーラ電界を加えた(室温で $10 \times E_c$ を適用する)状態で、それぞれ $x=0$ 、 $x=0.02$ 、 $x=0.045$ 、 $x=0.06$ および $x=0.08$ についての〈001〉配向のニオブ酸鉛亜鉛-チタン酸鉛($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$)結晶についての歪み対電界曲線を示す。

図10は、〈001〉配向のニオブ酸鉛亜鉛-チタン酸鉛($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$)

結晶について、合成の機能として E_c および相転移電界を示す。

図11は、 $\langle 001 \rangle$ 配向のニオブ酸鉛マグネシウム-チタン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$) 結晶について組成の関数として E_c および相転移電界を示す。

図12は、電界が $\langle 001 \rangle$ 結晶軸に沿って印加される一つの結晶体強誘電体を組み込んでいるアクチュエータの透視図を示す。

図13a、13bは、ニオブ酸鉛亜鉛-チタン酸鉛固溶体およびニオブ酸鉛マグネシウム-チタン酸鉛固溶体の状態図を示す。

図14は、 $\langle 001 \rangle$ 配向の菱面体結晶 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x=0.0, 0.045, 0.08$) および $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ ($y=0.24$) について電界の関数として歪みのプロットを示す。

図15は、異なる結晶方位をもつサンプルについて歪み対電界のプロットを示す。

図16は、MPB性状の例として、 $\langle 001 \rangle$ 配向の $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.905}\text{Ti}_{0.0905}\text{O}_3$ 結晶について歪み対電界のプロットを示す。

図17は、いろいろな $\langle 001 \rangle$ 配向の菱面体結晶 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x=0.0, 0.045, 0.08$) および $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ ($y=0.24$) について、電界の機能として歪みのプロットを示し、最大印加電界までヒステリシスが小さい。

図18は、いろいろな $\langle 001 \rangle$ 配向の菱面体結晶 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x=0.045, 0.08$) および $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ ($y=0.24$) について、電界の関数として歪みのプロットを示し、サンプルが電氣的に壊れるまで電界が印加される。

図19は、 $\langle 001 \rangle + \alpha$ 方向に沿って配向される典型的な $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.955}\text{Ti}_{0.045}\text{O}_3$ 結晶を示し、 α は、正確な $\langle 001 \rangle$ 方向から $\langle 111 \rangle$ への偏差の程度である。

図20、21は、 $\langle 001 \rangle + \alpha$ 方向に沿って配向す $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.955}\text{Ti}_{0.045}\text{O}_3$ 結晶について小さい電界 ($< 40\text{kV/cm}$) 歪み性状のプロットを示し、 α は、 α のいろいろな値について、正確な $\langle 001 \rangle$ 方向から $\langle 111 \rangle$ への偏差の程度である。

図22は、 $\langle 001 \rangle + \alpha$ 方向に沿って配向した $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.955}\text{Ti}_{0.045}\text{O}_3$ 結晶についての、高電界 ($\approx 100\text{kV/cm}$) 歪み性状のプロットを示し、 α は、 α のいろいろな値について、正確な $\langle 001 \rangle$ 方向から $\langle 111 \rangle$ への偏差の程度であ

る。

図23は、 $\langle 001 \rangle + \alpha$ 方向に沿って配向された $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.955}\text{Ti}_{0.045}\text{O}_3$ 結晶について、 α の関数としてヒステリシスのプロットを示し、 α は、正確な $\langle 001 \rangle$ 方向から $\langle 111 \rangle$ への偏差の程度である。

図24は、 $\langle 001 \rangle + \alpha$ 方向に沿って配向される $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.955}\text{Ti}_{0.045}\text{O}_3$ 結晶について、 α の関数として歪みヒステリシスのプロットを示し、 α は、正確な $\langle 001 \rangle$ 方向から $\langle 111 \rangle$ への偏差の程度である。

発明の最良の実施例

圧電変換器：

この発明は、ニオブ酸鉛亜鉛-チタン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$) 固溶体およびニオブ酸鉛マグネシウム-チタン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$) 固溶体の単結晶について構造的性質関係、最適組成、および結晶学的なオリエンテーションを確立する。これらの固溶体は、極めて高い電子機械的な結合を得、変換器製作および駆動中に、誘起される相転移を避ける。リラクサー-PTシステムに固有の共有性に基づいて、この発明は、ニオブ酸鉛亜鉛-チタン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$) およびニオブ酸鉛マグネシウム-チタン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$) の2つの代表的システムを考慮する。ニオブ酸鉛マグネシウム・チタン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$) 結晶は、ニオブ酸鉛亜鉛-チタン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$) に匹敵する圧電特性を示すけれども、MPBに対する比較的より小さいPTコンテンツの故に、ニオブ酸鉛亜鉛-チタン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$) システムにより多くの焦点を当てる。これは、そのような固溶体材料のより均一な結晶成長を許す。

これらの結晶は、次のようにして造られた。Pb304, ZnO, MgCO₃, Nb₂O₅

およびTiO₂の高純度 (>99.9%) の粉末が出発材料として使われた。生の粉末は、フラックスとして余分のPb304をもつ所望のモル比率において重さを量られた。粉末は、回転ミルを使って所望の期間、乾燥混合された。混合粉は、プラチナのもつぽに入れられ、ついでPbOの揮発を最小にするためにアルミナのふたおよびアルミナセメントで密封されたアルミナのもつぽに入れられた。もつぽおよび粉末

はそれからチューブ炉に置かれておおよび熔融温度より高い浸透温度に保ち、続いてゆっくりと冷やされた。るつぼは、それから炉で室温に冷やされた。熱いHN03が、熔融物の残りから結晶を切り離すために使われた。

ニオブ酸鉛亜鉛-チタン酸鉛固溶体およびニオブ酸鉛マグネシウム-チタン酸鉛固溶体の結晶を、同様に造ることができる。すなわち、上述のフラックス法に加えて、最上部に結晶核を入れた溶液成長方法(TSSG)、水中の結晶核を入れた溶液成長方法、キロポーラス(Kyropoulous)法、熱水法、ブリッジマン法およびソリッドステート成長手法(誇張されたグレーン成長)を用いて造ることができる。他の結晶形を使うこともできる。例えば、きめのある構造またはエピタキシャル成長した膜を含む材料ボディも、優れた性状を示す。さらに、結晶は化学剤およびるつぼからある量の不純物、すなわちPt, Ir, Rh, Fe, およびBiを含むことがある。

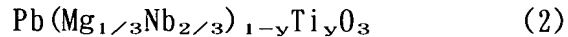
圧電特性は、次のように計られた。縦の結合(k_{33})の測定のために3mmから5mmの長さのバー形状のサンプルが使われた。圧電係数(k_{33})は、IEEE規格に基づいて計算された。個々の結晶は、ラウエ後方反射カメラを使って、疑似立方の軸 $\langle 111 \rangle$ および $\langle 001 \rangle$ に沿って配向された。電気的特性評価のために、サンプルは平坦で平行な表面を得るために炭化珪素およびアルミナの研摩粉で研磨して調製され、その上に金の電極がスパッタされた。分極および歪みヒステリシスを含む、高電界測定は、修正されたソーヤータワー回路およびロックインアンプ(スタンフォード・リサーチ・システムズ、モデルSR830)によって駆動されるリニア可変差動型トランスデュー

サー(LVDT)を使って行った。0.2mmから0.5mmのレンジの厚さをもつ平板状のサンプルを使用した。電圧は、Trek 609C-6高電圧DCアンプを使って供給された。LVDTセンサーの使用を通して、電界が印加されたとき、サンプル歪みが測定された。約140kV/cmもの強さの電界を、0.2Hzの増幅したユニポーラ波形を使って印加することができた。テストの間、サンプルは、アーク発生を防ぐため絶縁液としてフルオリナート(Fluorinert)(FC40, 3M, St. Paul, MN)に浸された。

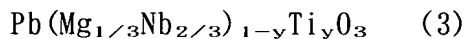
この発明に従う圧電性単結晶は、次の式1-4によって表される。



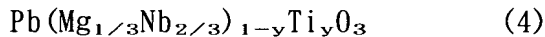
ここで、 x は、 $0 \leq x < 0.05$ として定義される。これらの組成で、結晶は菱面体の構造を持ち、疑似立方の $\langle 001 \rangle$ 方向に沿って配向される結晶は85%より大きい縦の結合を示す。 $x > 0.05$ ならば、 $\langle 001 \rangle$ 配向の菱面体の $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 結晶は、 $10 \times$ 保磁力場 (E_c) より小さい電界で、正方相に変形し、変換器駆動電圧を制限し製作劣化を増やす。



ここで、 y は、 $0.20 < y \leq 0.50$ として定義される。これらの組成で、疑似立方の $\langle 001 \rangle$ 方向に沿って配向される結晶は、80%より大きい縦の結合を示す。 $0 \leq y < 0.15$ ならば、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ 結晶は、室温でDCバイアスなしでは圧電性でない。 $0.15 \leq y \leq 0.2$ ならば、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ 結晶は、80%未満の縦の結合を示す。

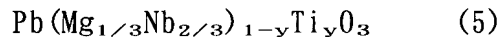


ここで、 y は、 $0.20 < y \leq 0.35$ として定義される。これらの組成で、結晶は菱面体の構造を持つおよび、疑似立方の $\langle 001 \rangle$ 方向に沿って配向される結晶は80%を超える縦の結合を示す。



ここで、 y は、 $0.35 \leq y \leq 0.50$ として定義される。これらの組成で、結晶はMPBまたは正方構造をもち、疑似立方の $\langle 001 \rangle$ 方向に配向された結晶は、85%より大きい縦の結合を示し、これは式1で観察されるものに匹敵する。

次の組成の結晶を使うのがより好ましい。



ここで、 y は、 $0.25 \leq y \leq 0.33$ として定義される。これらの菱面体組成で、 $\langle 001 \rangle$ 配向の結晶は、85%より大きい縦の結合を持ち、最大値は、約94%である。 $0.33 < y \leq 0.40$ ならば、結果として生じる組成は、MPBに近い、MPB上に存在し、 $\langle 001 \rangle$ 配向の菱面体の $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 結晶になり、それはかなりより小さい電界、例えば、 $10 \times$ 保磁力場 (E_c) より小さい電界で正方相に変形する。

図1aは、2-2混成の超音波変換器100の分解組立図を示し、複数の単結晶圧電素

子102、ポリマー層104、電極106および108を含んでいる。図1bは、1-3混成の超音波変換器110の分解組立図を示し、複数の単結晶圧電素子112、ポリマー・レイヤー114、電極116および118を備えている。

超音波変換器100は、以下の方法によって製作される。成長したばかりの単結晶からの変換器製作は、ラウエ後方反射カメラを使うオリエンテーション（配向）から始まる。一旦（001）面に平行な参照面が結晶に研磨されると、結晶は、参照面に平行におよそ1mmにスライスされた。このスライスは、それから平坦に磨かれ、両面を金スパッタされた。10×保磁力場（Ec）の大きさの電界がスライスを分極させるために印加された。切ミゾは、KulickeおよびSoffa 782のウェハース・ダイシングソーのような、標準的なダイシング技術を使って<100>に平行に材料にカットされた。カット・スペースは、ついでHysol 2038/3404エポキシのようなポリマーで充填された。コンポジットは、決定した厚さに研磨され、金が両側にスパ

ッタされた。ポーリングが完全だったことを確認するために、10×Ecほどの大きさの電界が、ポリマー軟化温度（この場合、約60℃）より高い温度で印加された。コンポジットはDCバイアスの下で、室温まで冷やされた。

図2aおよび2bは、ニオブ酸鉛亜鉛-チタン酸鉛固溶体、およびニオブ酸鉛マグネシウム-チタン酸鉛固溶体の状態図を示す。ドットは、この発明をするプロセスの中でテストされた結晶組成を反映し、黒のドットは、この発明の範囲のレンジに入る組成を表す。

図3は、 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3$ についての誘電率対温度の変化を示し、菱面体から正方（100℃）および正方から立方（160℃）への遷移を示す。DCバイアスとともに増加された温度は、菱面体相から正方相への遷移を容易にする。これは、ニオブ酸鉛亜鉛-チタン酸鉛（ $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ）およびニオブ酸鉛マグネシウム-チタン酸鉛（ $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ ）固溶体の全ての<001>配向の菱面体結晶について生じ、ここで $0 \leq x < 0.09$ 、 $0.15 \leq y \leq 0.35$ である。

ポーリングの間の菱面体相の安定度は、 $0.05 \leq x < 0.09$ および $0.33 \leq y \leq 0.35$ について問題になる。遷移電界が室温で10×Ec未満であるからである（菱面体-正

方の遷移は温度が高くなるとずっと小さい電界強度で生じる)。また菱面体相の安定性問題は、特に高駆動周波数で、変換器駆動電圧を制限する。感度をあげるために駆動周波数を増やすためには、同じ駆動電圧で大きな電界を得るために変換器は薄くなければならない。したがって、〈001〉菱面体結晶の使用は、菱面体の結晶の組成が、MPBから適度に離れるように調整されないかぎり、変換器駆動電圧を制限する。

表1は、IEEE規格に基づいて組成および結晶方位の関数として計算した誘電体および圧電性特性を提示する。大きい縦の結合 ($k_{33} > 85\%$) が、疑似立方の〈001〉方向に沿って配向される結晶で観察される。ニオブ酸鉛

亜鉛-チタン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$) およびニオブ酸鉛マグネシウム-チタン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$) の〈111〉配向の菱面体結晶 (ここで、 $0 \leq x < 0.9$ 、 $0.2 < y < 0.35$) は、40%未満の乏しい結合を示した。 $0.15 \leq y \leq 0.2$ ならば、ニオブ酸鉛マグネシウム-チタン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$) 固溶体) は、80%未満の縦の結合を持ち、PZTのような従来のMPBセラミックに匹敵するにすぎない。

表1：種々のPZN-PTおよびPMN-PT結晶 (縦モード) の圧電特性

組成	結晶構造	配向	結合	ϵ_r^* ($10^{-10} \text{ m}^2/\text{N}$)	K_p^*	損失	d_{33} (pC/N)
PZN	Rhom ¹	111 001	0.38 0.85	7.4 48	900 3600	0.012 0.008	83 1100
PZN-2%PT	Rhom	111 001	0.38 0.87	7.7 74	900 3800	0.004 0.010	90 1550
PZN-4.5%PT	Rhom	111 001	0.35 0.92	9.0 102	1500 4000	0.004 0.004	110 2000
PZN-6%PT	Rhom	111 001	0.33 0.93	7.3 130	710 4500	0.004 0.012	74 2400
PZN-8%PT	Rhom	111 001	0.39 0.94	7.4 130	2150 4200	0.012 0.012	82 2400
PZN-9.5%PT	MPB ²	111 001	0.64 0.89	10.4 77	4300 1600	0.007 0.004	600 1600
PZN-12%PT	Tetra ³	001	0.86		900	0.004	500
PMN-24%PT	Rhom	001	0.84	54	3700	0.009	900
PMN-33%PT	Rhom	001	0.94	79	4500	0.012	1700
PMN-35%PT	MPB	001	0.92	67	3100	0.014	1240
PMN-40%PT	Tetra	001	0.85		1000	0.005	

1 菱面体

2 正方

3 モーフォトロピック相境界-菱面体相と正方相の共存

表1から、ニオブ酸鉛マグネシウム-チタン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$)

結晶の組成は、80%を超える極めて高い結合を得るためには、 $0.20 < y \leq 0.50$ でなければならない、ということができる。より詳しくは、ニオブ酸鉛マグネシウム-チタン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$) 結晶の組成は、85%を超える縦の結合を持ち、ニオブ酸鉛亜鉛-チタン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$) に匹敵するためには、 $0.25 \leq y \leq 0.50$ でなければならない。正方ニオブ酸鉛マグネシウム-チタン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$) 結晶 ($0.38 < y \leq 0.50$) について小さい誘電率 (< 1000) で85%を超える高い結合は、単一素子の変

換器におおいに有用であることを示している。このタイプの変換器は、電氣的インピーダンス整合のために小さい誘電率で高い電子機械的な結合を必要とするからである。

図4は、ニオブ酸鉛亜鉛-チタン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$) について、組成および結晶方位の関数として、縦の結合のプロットを示す。菱面体結晶が $\langle 001 \rangle$ 軸に沿って配向されるならば、MPBへの近さは、極めて高い結合を得るために重要でないということがわかる。黒いドットは、この発明の範囲内である組成の関数として、結合値を示す。

図5は、ニオブ酸鉛マグネシウム-チタン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$) についての組成および結晶方位の関数として、縦の結合のプロットを示す。80%を超える結合が、 $0.2 < y \leq 0.5$ の組成について観察される。黒いドットは、この発明の範囲内である組成の関数として、結合値を示す。

図6a、6b、6cは、 $\langle 001 \rangle$ 配向のニオブ酸鉛亜鉛-チタン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$) 結晶の $P=f(E)$ 曲線を、 $x=0$ 、 $x=0.045$ および、 $x=0.08$ について示す。全ての $\langle 001 \rangle$ 配向の結晶は、単一ドメイン・スイッチングで観察されるものと同様の強誘電ヒステリシスを示し、安定したドメイン構成を示唆した。強誘電分域のオリエンテーションが電界の印加によって発生する場合、保磁力場 (E_c) が、全ての $\langle 001 \rangle$ 配向の菱面体結晶について同じ (約3kV/cm) であることがわかった。 $\langle 001 \rangle$ 配向の $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3$ 結晶で観察されるより大きい P_s (35 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) および $P=f(E)$ 曲線における隆起は、菱面体から正方への相転移に関連する。

図7は、 $x=0$ で、ポーリング後にユニポーラ電界が印加された (室温で $10 \times E_c$ を

印加)、 $\langle 111 \rangle$ および $\langle 001 \rangle$ 配向のニオブ酸鉛亜鉛-チタン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$) 結晶について $P=f(E)$ 曲線を示す。すべての $\langle 001 \rangle$ 配向の菱面体結晶は、安定ドメイン構造から得られるヒステリシスのない

性状を示した。しかし、表1に示されるように、 $\langle 111 \rangle$ 配向の菱面体結晶でのドメイン不安定は、 $P=f(E)$ 曲線におけるヒステリシスおよび劣った圧電特性を導いた。

図8は、 $x=0$ 、 $x=0.045$ および $x=0.08$ についての $\langle 001 \rangle$ 配向のニオブ酸鉛亜鉛-チタン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$) 結晶の $P=f(E)$ 曲線を示す。ポーリングの後、ユニポーラ電界が印加されている(室温で $10 \times E_c$ を印加する)。各結晶は、その電界で分極に不連続な増加を示し、その量は、 x に反比例した。 $P=f(E)$ カーブのこの不連続な増加およびその結果のヒステリシスは、電界誘起の遷移、すなわち $\langle 001 \rangle$ 配向の菱面結晶についての菱面体から正方への遷移に起因する。

図9は、 $x=0$ 、 $x=0.02$ 、 $x=0.045$ 、 $x=0.06$ および $x=0.08$ に対する配向 $\langle 001 \rangle$ 配向のニオブ酸鉛亜鉛-チタン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$) 結晶についての歪み対電界曲線を示す。ポーリングの後、ユニポーラ電界が印加された(室温で $10 \times E_c$ を印加する)。相転移と関連して、歪みが急に増加し、大きいヒステリシスが観察される。誘起される相転移の間のこの大きなひずみは、製作故障率を増大させ変換器駆動電圧を制限することになった。

図10は、 $\langle 001 \rangle$ 配向のニオブ酸鉛亜鉛-チタン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$) 結晶について組成の関数として E_c および相転移電界を示す。 E_c (約 3kV/cm) は組成の関数として大して変化しないが、遷移電界は組成に強く依存する。電界 $> 10 \times E_c$ は、組成が $0 \leq x < 0.05$ であるとき、 $\langle 001 \rangle$ 配向のニオブ酸鉛亜鉛-チタン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$) 結晶について室温で相遷移を引き起こすことなく印加することができる。組成 $0 \leq x < 0.05$ をもつ結晶は、 $x \geq 0.05$ のものより小さい T_c を持ち、おそらくより強い温度に依存性になり、より小さい分極安定度になる。しかし、ニオブ酸鉛亜鉛-チタン酸鉛 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ の位相図に示されるように(図2)、 x

の増加とともに T_c が増加するが、菱面体—正方の遷移温度が低くなり、このことが製作および駆動中により重大である。また、変換器温度は、ドーピングした $BaTiO_3$ のようなPTCR(ポジティブ温度係数抵抗器)セラミックスを使うことによって、一定に維持することができる。

図11は、 $\langle 001 \rangle$ 配向のニオブ酸鉛マグネシウム—チタン酸鉛 ($Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{1-y}Ti_yO_3$) 結晶について組成の関数として E_c および相転移電界を示す。 E_c (約3kV/cm)は、組成の関数として大して変化しないが、遷移フィールドは、組成に強く依存する。 $10 \times E_c$ を超える電界は、組成が $y \leq 0.33$ であるとき、 $\langle 001 \rangle$ 配向のニオブ酸鉛マグネシウム—チタン酸鉛 ($Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{1-y}Ti_yO_3$) 結晶について室温で相遷移を引き起こすことなく印加されることができる。

実験

図1の中で示されるので、 $\langle 001 \rangle$ 配向の菱面体 $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.955}Ti_{0.45}O_3$ 結晶および菱面体の $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.92}Ti_{0.08}O_3$ 結晶を使っている変換器は製作された。成長したばかりの単結晶は、ラウエ後方反射カメラを使って配向された。

(001)面に平行な参照(基準)面が結晶に研磨されると、結晶は、およそ参照面に平行に約1mmにスライスされた。スライスは、それから平坦に研磨され、金はその両面にスパッタされた。 $10 \times E_c$ ほどの大きさの電界がディスクを分極させるために印加された。そして、KulickeおよびSoffa 782のウェハース・ダイシングソーのような標準的なダイシング技術を用いて、 $\langle 100 \rangle$ に平行に切り溝が材料にカットされた。カット・スペースは、それからHysol 2038/3404エポキシのようなポリマーで充填された。コンポジットは、決められた厚さまで再び研磨され、金が両面にスパッタされた。ポーリングが完全であるようにするために、約 $10 \times E_c$ の大きさの電界がポリマー軟化温度(この場合、約60℃)より高い温度で印加された。コンポジットは、DCバイアス下で室温まで冷やされた。

表2は、単一素子変換器についての縦の結合値(k_{33})および2x2コンポジットから測定した結合(k_{bar})を示す。高く狭い要素形状(横のクランプ)および堅いポリマーによる機械的クランプは、低い値の k_{bar} になる。しかし、下の例2では、ポーリング中の相遷移から機械的異常が増加し、 k_{bar} がさらに低下する。MP

Bに近い組成をもつ1つの縦バーが高い結合を示すが、MPBから離れて配置される組成についての複合材の結合は、これより高い。

表 2

	組成	配向	1つの エレメントに ついての K_{33}	2-2複合材 についての K_{bar}	生き残った 変換器
例 1	$\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.93}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_3$	<001>	92%	89%	90%
例 2	$\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.9}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3$	<001>	94%	70%	75%

圧電アクチュエータ

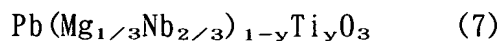
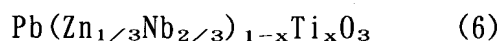
そのある単結晶強誘電体は、それらの構成要素がその結晶形を菱面体構造に制限し、電界が概して<001>結晶軸に整合して印加されるならば、非常に高い歪み値を示すことがわかった。そのような強誘電は、非常に小さいレベルのヒステリシスを示し、したがって過熱なしで比較的高い周波数で駆動されることができる。発明に関連する材料は、固溶体の形であるのが好ましい。

大きいひずみおよび小さいヒステリシスを示し発明を組み込んだアクチュエータで有用な単結晶強誘電体は、ニオブ酸鉛亜鉛-チタン酸鉛またはニオブ酸鉛マグネシウム・チタン酸鉛の固溶体であり、それらは、大きな圧電係数 (d_{33} が約1000から2500pC/N) および1.2%を超える最大歪みを持っている。

図12において、発明を組み込んでいるアクチュエータ10は、導電性の

図12において、発明を組み込んでいるアクチュエータ10は、導電性の電極14および16によって挟まれた強誘電性のボディ12を含む。ボディ12は、選ばれた強誘電性の組成の単結晶固溶体を含み、結晶の結晶軸は、座標20によって示されるように概して整列している。電圧Vが電極14および16に印加されるとき、強誘電体ボディ12は矢印24によって示されるように分極する。

この発明に従う強誘電性の単結晶は、次の式で記述される。



ここで、xおよびyは $0 \leq x < 0.10$ および $0 \leq y < 0.40$ として定義される。x>0.1およびy>0.4ならば、単結晶は500pC/Nくらい小さい圧電性係数をもつ正方構造を持つ

。 xおよびyについてより好ましい範囲は、 $0 \leq x < 0.09$ および $0 \leq y < 0.35$ で、菱面体結晶構造になる。 $0.09 \leq x \leq 0.1$ のおよび $0.35 \leq y \leq 0.4$ の範囲において、結晶は、モーフोटロピック (morphotropic) な相境界 (MPB) にあり、菱面体相および正方相が共存している。MPB結晶について1%もの大きさの歪みおよび大きく低いフィールド圧電係数 ($d_{33} \pm 1500 \text{ pC/N}$) が観察されるにもかかわらず、歪みをそのようなMPB結晶について電界に対してプロットすると、ドメイン運動および相転移と関連する大きいヒステリシスが観察される。このように、そのような組成は、有用で大きいひずみ値を示すが、それらの応用の範囲は、より好ましい範囲のxおよびyにおける材料ほど広くない。

式6および7の圧電性単結晶は、小さいかゼロのヒステリシス効果で大きな歪み値を得るために概して疑似立方の $\langle 001 \rangle$ 方向に沿って配向されなければならない。

実験

ニオブ酸鉛亜鉛-チタン酸鉛固溶体単結晶およびニオブ酸鉛マグネシウム-チタン酸鉛固溶体単結晶の圧電係数 (d_{33}) は、電界の関数としておよびIRE標準に基づいて歪みの直接観測を使って計られた。

結晶は、次のように組み立てられた。 Pb_3O_4 、 ZnO 、 MgCO_3 、 Nb_2O_5 および TiO_2 の高純度 ($>99.9\%$) 粉末が出発材料として使われた。生の粉末は、過剰 Pb_3O_4 をフラックスとして所望のモル比率で重さを量られた。粉末は、回転ミルを使って所望の期間乾燥混合された。混合粉は、プラチナるつぼへロードされ、それから PbO 揮発を最小にするためにアルミナふたおよびアルミナセメントで密封されたアルミナるつぼに置かれた。るつぼおよび粉末はそれからチューブ炉に置かれ溶融温度より高い浸透温度に保ち、その後、緩冷された。るつぼは、ついで炉で室温に冷やされた。熱い HNO_3 が、残りの溶融物から結晶を分離するために使われた。

チタン酸鉛固溶体ができる二オブ酸鉛亜鉛-チタン酸鉛固溶体およびニオブ酸鉛マグネシウム-チタン酸鉛固溶体の結晶は、同じように、最上部結晶核を入れた溶液成長方法 (TSSG)、浸された結晶核を入れた溶液成長方法、

キロポウラス (Kyropoulous) 法、熱水法、誇張したグレイン成長によるソリッドステート反応、ブリッジマン (Bridgman) 法、および上述の光束法により作ることができる。また、ニオブ酸鉛亜鉛-チタン酸鉛固溶体およびニオブ酸鉛マグネシウム-チタン酸鉛固溶体の複数の単結晶から成る擬結晶または単結晶は、きめのある成長法 (textured growth) またはエピタキシャル成長法、すなわち 1 つの材料の結晶を別の材料の結晶面に成長させ、両方の材料の結晶面が同じ構造上の配向をもつようにする方法を使って作られる。

圧電性特性は、次のように計られた。個々の結晶は、ラウエ後方反射カメラを使って疑似立方 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ および $\langle 001 \rangle$ 方向に配向された。電気的特性評価のために、サンプルは平坦で平行な表面を達成するために、炭化珪素およびアルミナ研磨粉で研磨し、金の電極をスパッタして作られた。

高電界測定は、ロックインアンプ (スタンフォード研究システム (モデル SR830)) によって駆動されるリニア可変差動型トランスデューサー (LVDT) を使って、分極および歪みヒステリシスを含んだ、0.2mm から 0.5mm までのレンジの厚さをもつプレート形のサンプルが使われた。電圧は、Trek 609C-6 高電圧 DC アンプを使って供給された。LVDT センサーを通して、サンプルの歪みは、電界を印加して計られた。約 140kV/cm の強さの電界が、0.2Hz で増幅されたユニポーラ波形を使って印加された。

テストの間、サンプルがアーク発生を防ぐため、絶縁液 Fluorinert (FC-40、3M、セントポール、MN) に浸された。圧電係数 (d_{33}) 測定のために、3mm から 5mm までのレンジの長さのバー形状サンプルが使われた。圧電性係数 (d_{33}) は、IRE 標準に基づいて計算された。

図 13a および 13b は、ニオブ酸鉛亜鉛-チタン酸鉛固溶体およびニオブ酸鉛マグネシウム-チタン酸鉛固溶体の状態図を示す。黒いドットは、発明の開発中にテストされた結晶組成である。

表 3 は、IRE 規格に基づいて組成および結晶配向の関数として計算した小さいフィールド誘電および圧電特性を示す。高い圧電係数 ($d_{33} > 1000 \text{ pC/N}$) の結晶は、MPB 組成の菱面体構造および疑似立方 $\langle 001 \rangle$ 方向に沿った配向を持った。2200 と

いう大きな圧電性係数が $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3$ の、(001)配向の菱面結晶について測定された。

表3：種々のPZN-PTおよびPMN-PT結晶の低電界圧電特性

組成	結晶構造	配向	結合	s_{33}^E ($10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$)	K_3^T	損失	d_{33} (pC/N)
PZN	Rhom ¹	111	0.38	7.4	900	0.012	83
		001	0.85	48	3600	0.008	1100
PZN-4.5%PT	Rhom	111	0.35	9.0	1500	0.004	110
		001	0.91	102	4000	0.004	2000
PZN-8%PT	Rhom	111	0.39	7.4	2150	0.012	82
		001	0.94	130	4200	0.012	2200
PZN-9.5%PT	MPB ²	111	0.64	10.4	4300	0.007	600
		001	0.89	77	1600	0.004	1600
PZN-12%PT	Tetra ³	001	0.86		900	0.004	500
PMN-24%PT	Rhom	001			3700	0.009	900
PMN-33%PT	Rhom	001	0.94	79	4500	0.012	1700
PMN-35%PT	MPB	001	0.92	67	3100	0.014	1240

1 菱面体

2 正方

3 モーフォトロピック相境界—菱面体相と正方相の共存

図14は、いろいろな $\langle 001 \rangle$ 配向の菱面体結晶 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.045, 0.08$) および $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ ($y=0.24$) について電界の関数として歪みのプロットを示す。歪み対電界曲線の傾きから直接計算される圧電係数 (d_{33}) は、表3に示される圧電係数の値を確認した。2500pC/Nを超える d_{33} の値は、 $\langle 001 \rangle$ 配向 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3$ 結晶について歪み体電界曲線の傾きから直接計られた。

小さいヒステリシス性状が図14のプロットから明白である。その性状は、安定ドメイン構造に起因する。最も大きい圧電係数 (d_{33} が約750pC/N) をもつ圧電セラミック (PZT-5H) の歪み性状は、図において単結晶のものと比較してある。

図15は、異なる結晶配向をもつサンプルについての歪み対電界の例を示す。疑似立方の $\langle 111 \rangle$ および $\langle 001 \rangle$ 方向に沿って配向した

$\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3$ 結晶、および疑似立方の $\langle 110 \rangle$ 方向に沿って配向さ

れた $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.955}\text{Ti}_{0.045}\text{O}_3$ 結晶が例に選ばれた。 $\langle 111 \rangle$ および $\langle 110 \rangle$ 方向に沿って配向した結晶について、E-フィールド誘起の歪みは、直線性からそれ、ドメイン運動のため大きなヒステリシスを示した。疑似立方の $\langle 001 \rangle$ がヒステリシス歪みを生じる方向であると結論された。

図16は、MPB性状歪みの例として $\langle 001 \rangle$ 配向の $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.905}\text{Ti}_{0.095}\text{O}_3$ についての歪み対電界曲線を示す。1%の大きさの歪みが観測され、電界誘起のドメイン運動のために大きいヒステリシスをともなった。菱面体-正方の相転移もまた、このヒステリシスと関連があると思われる。小さいヒステリシス歪み性状を持つためには、結晶は、菱面体でなければならないと結論された。

図17は、種々の $\langle 001 \rangle$ 配向の菱面体結晶 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.045, 0.08$) および $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ ($y=0.24$) について電界の関数として歪みを示す。ここで、最大印加電界までヒステリシスが小さい。0.55%までの低ヒステリシス歪みが観察された。柔らかいPZT (PZT-5H)、堅いPZT (PZT-8) のような種々の圧電性セラミック、および電気ひずみセラミックスの歪みが図で比較されている。

図18は、種々の $\langle 001 \rangle$ 配向の菱面体結晶 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.045, 0.08$) および $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ ($y=0.24$) について電界の関数として歪みを示す。ここで、サンプルが電氣的に破壊されるまで電界が印加される。サンプルは、電界誘起の菱面体-正方の遷移を受け、ヒステリシスを生じる。0.8%もの強さの歪みが全ての結晶サンプルについて観察された。 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.955}\text{Ti}_{0.045}\text{O}_3$ 結晶は、装置の電圧制限の範囲内で電氣的破壊を経験せず、歪みは1.2%より大きかった。

図19-22は、好ましい組成比を持っている材料の歪み値が、電界が $\langle 001 \rangle$

結晶軸に合っていないときに変化することを示すプロットである。しかし、電界ベクトルが $\pm 20^\circ$ の範囲内であるかぎり、歪み値およびヒステリシス・レベルは、許容範囲にあった。より具体的には、図8は $\langle 001 \rangle + \alpha$ 方向に配向した典型的な $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.955}\text{Ti}_{0.045}\text{O}_3$ 結晶を示し、 α は正確な $\langle 001 \rangle$ 方向からの $\langle 111 \rangle$ に向かう偏差の程度である。この図は、 $\langle 001 \rangle$ 軸に沿って印加される電界からの

結晶配向の偏差を示す。

図20、21は、 $\langle 001 \rangle + \alpha$ 方向に沿って配向した $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.955}\text{Ti}_{0.045}\text{O}_3$ 結晶について低電界 ($<40\text{kV/cm}$) の歪み性状のプロットを示し、 α は、種々の α の値について、正確な $\langle 001 \rangle$ 方向から $\langle 111 \rangle$ に向かう偏差の程度である。

図22は、 $\langle 001 \rangle + \alpha$ 方向に沿って配向した $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.955}\text{Ti}_{0.045}\text{O}_3$ 結晶について高電界 ($\approx 100\text{kV/cm}$) の歪み性状のプロットを示し、 α は、種々の α の値について、正確な $\langle 001 \rangle$ 方向から $\langle 111 \rangle$ に向かう偏差の程度である。 α が 20° を超えると、達成される歪み値が著しく減少することに注意を要する。さらに、破壊強度が大きくなることにより、 $\langle 001 \rangle$ 結晶が1.5%もの大きさの歪みを示した。

図23は、 $\langle 001 \rangle + \alpha$ 方向に沿って配向した $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.955}\text{Ti}_{0.045}\text{O}_3$ 結晶について α の関数としてヒステリシスのプロットを示す。すべての結晶について最大印加電界が 20kV/cm であったとき、ヒステリシス値は、分極対ユニポーラ電界から計算された。図23は、ドメイン運動に起因するヒステリシスが α の増加とともに増加し、発熱を増すことを示す。増大したヒステリシスは、歪み値が同じ電界で再生可能でないことを意味する。この性質は、位置づけ(positioner、ポジショナー)の分野では避けねばならない。

図24は、 $\langle 001 \rangle + \alpha$ 方向に沿って配向した $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.955}\text{Ti}_{0.045}\text{O}_3$ 結晶について α の関数として歪みヒステリシスの相対値のプロットを示す。歪

みヒステリシスの相対値は、式 $(S_d - S_i)/S_i$ から計算され、 S_d および S_i は、増加する電界および低下する電界それぞれについて 5kV/cm での歪み値であり、最大印加電界は 20kV/cm であった。理想的には、これらの値はゼロで、歪みのヒステリシスがなく、完全な位置的再現性が得られるのがよい。図13から、歪みヒステリシスが約 $\alpha = 20^\circ$ で急に増加することがわかる。

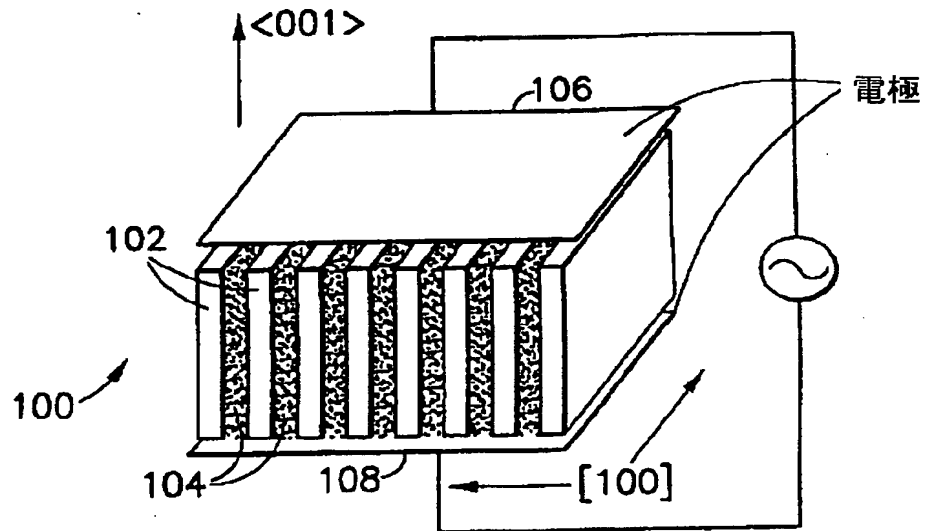
要約すると、好ましい強誘電組成の単結晶は、 2500pC/N もの大きさの圧電性係数(d_{33})、1.3%の最大電界誘起歪み、および非常に小さい歪み-電界ヒステリシスをもつことが見いだされた。(印加電界が概して $\langle 001 \rangle$ 結晶軸に沿って印加される限り)

以上の説明は、発明の例示するもので、いろいろな代替および修正は、発明か

ら逸脱することなく当業者によって工夫されることができる。たとえば、他の菱面体のリラクサー— PLbTiO_3 結晶は、 $\langle 001 \rangle$ 結晶軸が共通の方向配向から $\pm 20^\circ$ である限り、大きな歪みを提示すると思われる。また、発明を単結晶アクチュエータについて記述したが、複数の単結晶（マルチプル単結晶）から成る擬結晶も、その $\langle 001 \rangle$ 結晶軸が共通の方向配向から $\pm 20^\circ$ である限り、利用することができる。マルチプル単結晶は、きめのある成長(textured growth)またはエピタキシャル成長を使って作ることができる。すなわち、1つの材料の結晶を別の材料の結晶表面に成長させ、両方の材料の結晶基板が同じ構造的配向を持つようにする。したがって、この発明はそのような代替、修正を包含している。

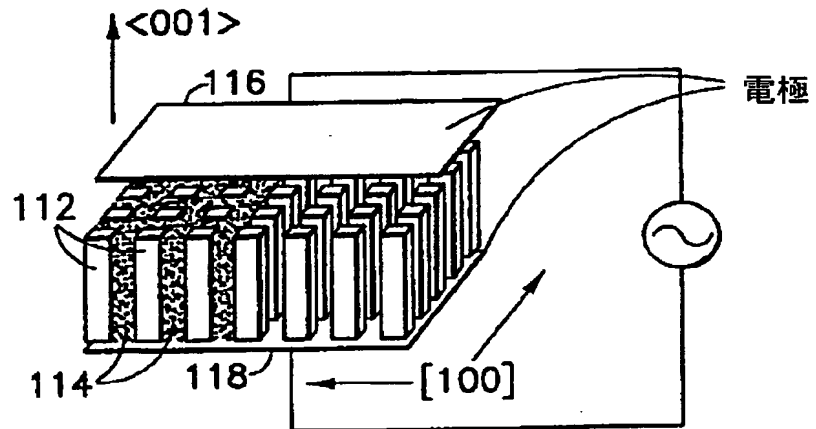
【図1】

図1



2-2 複合変換器

(a)

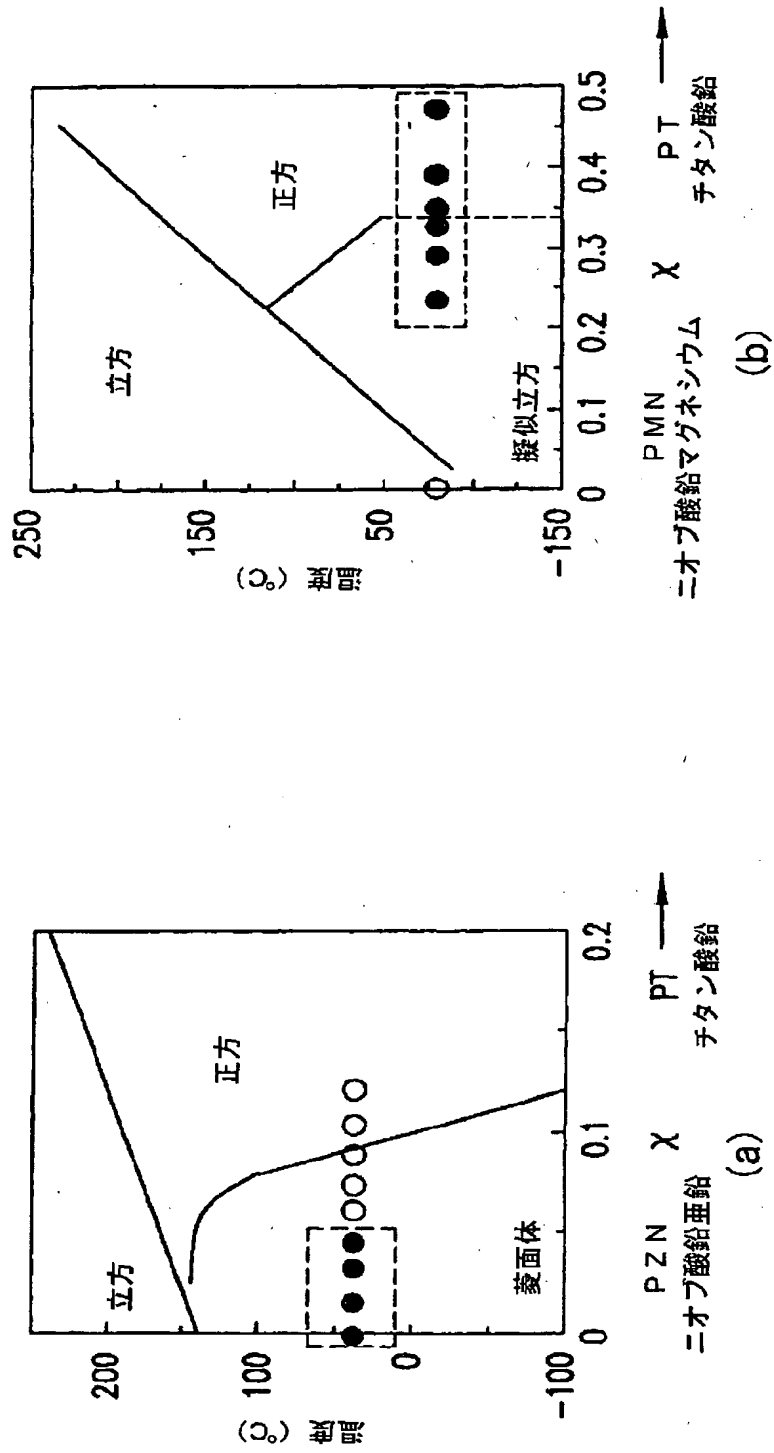


1-3 複合変換器

(b)

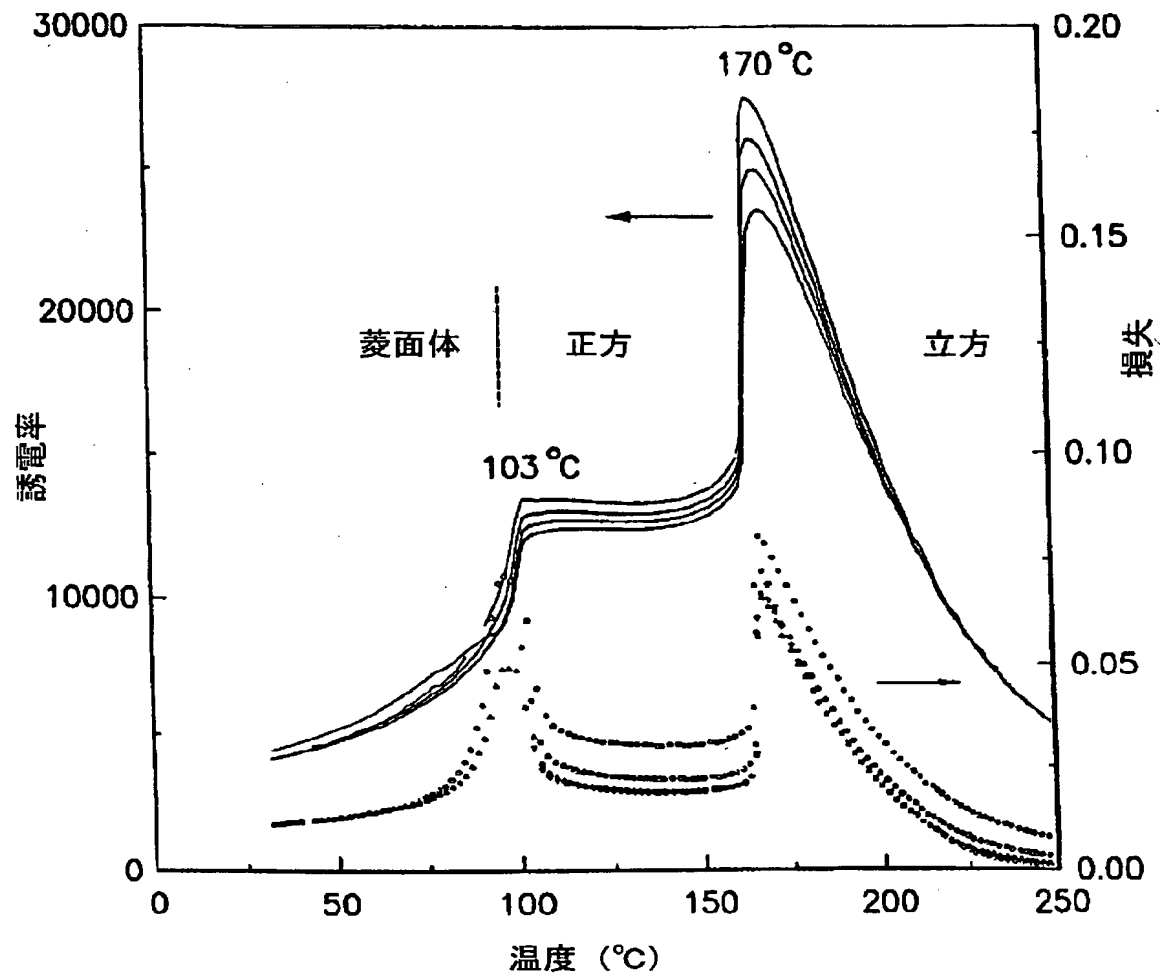
【図2】

図2



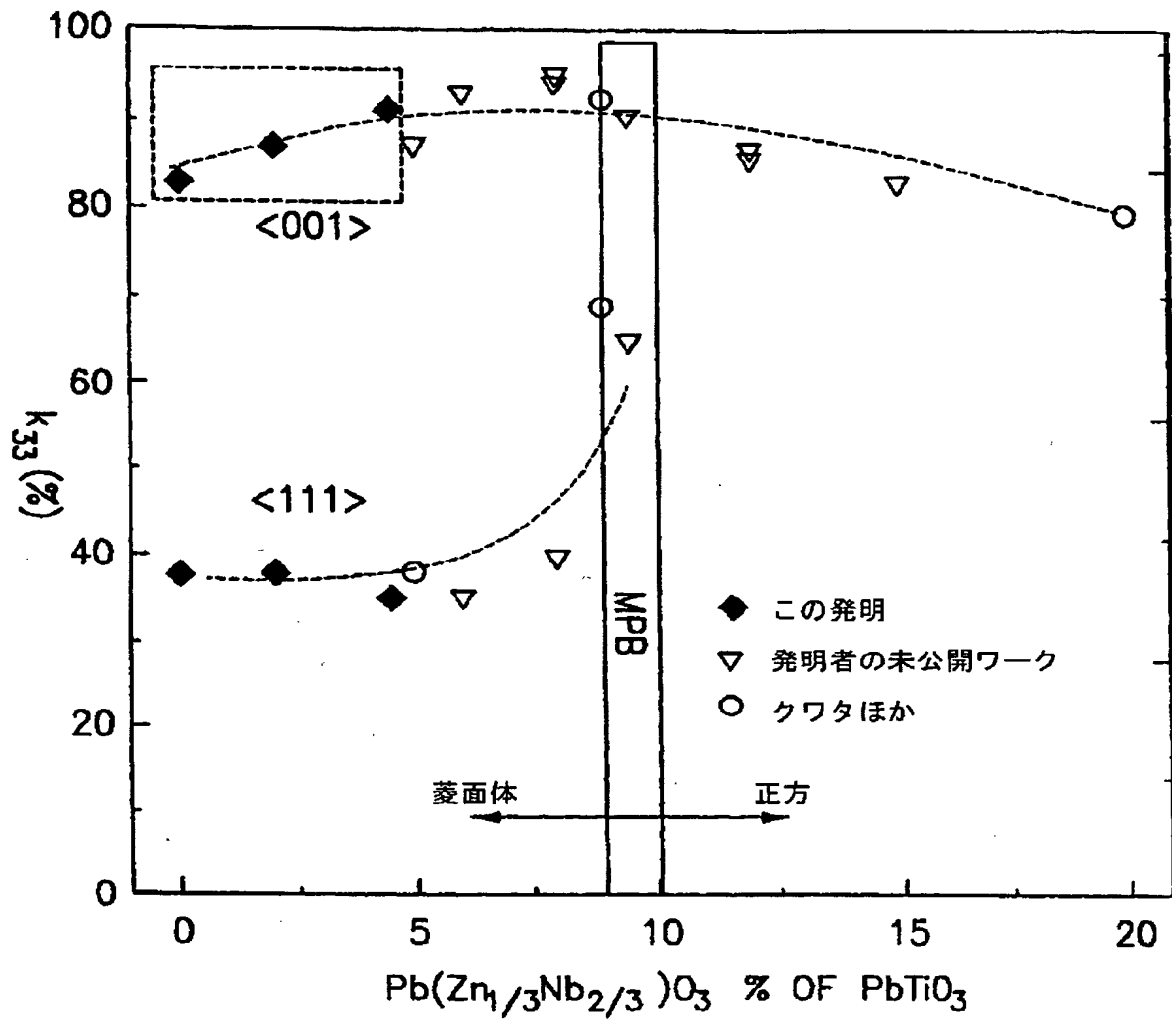
【図3】

図3



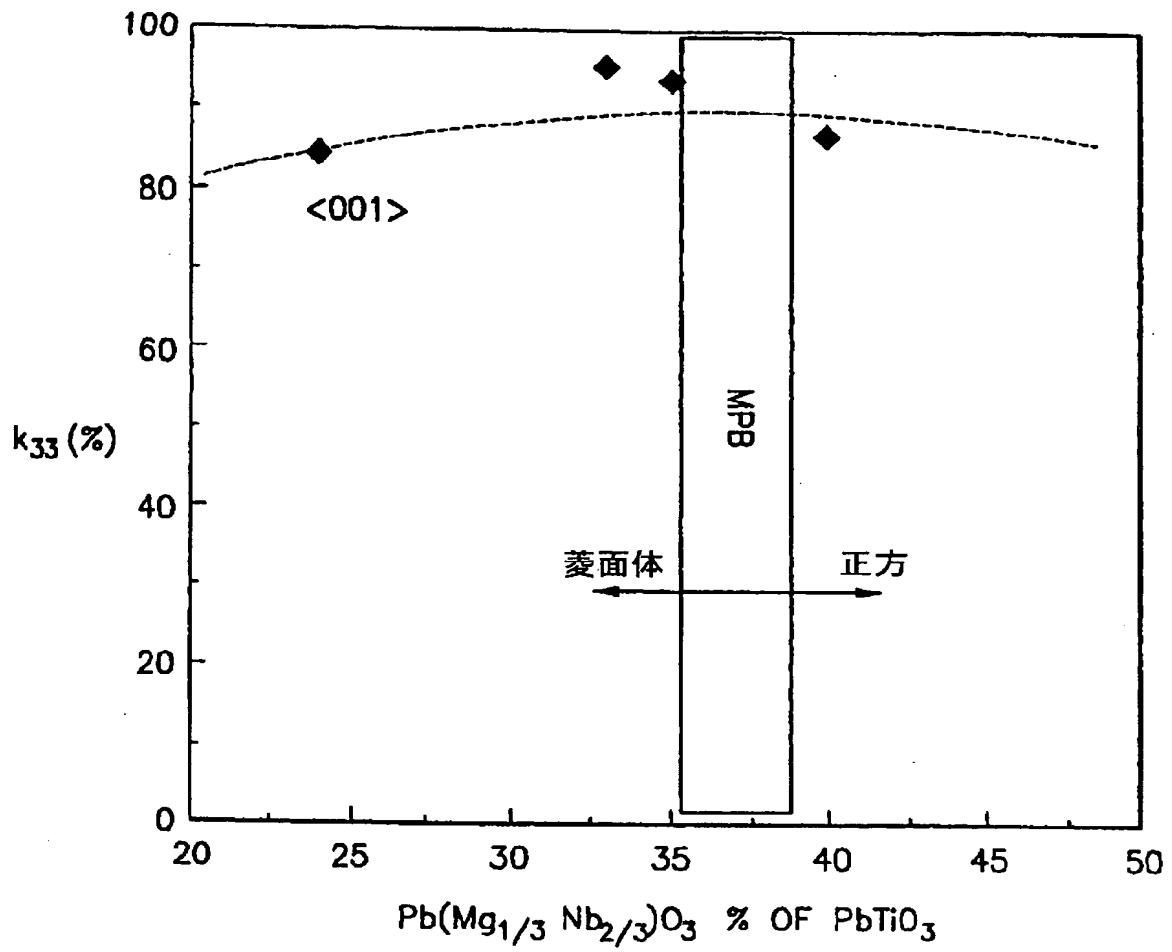
【図4】

図4



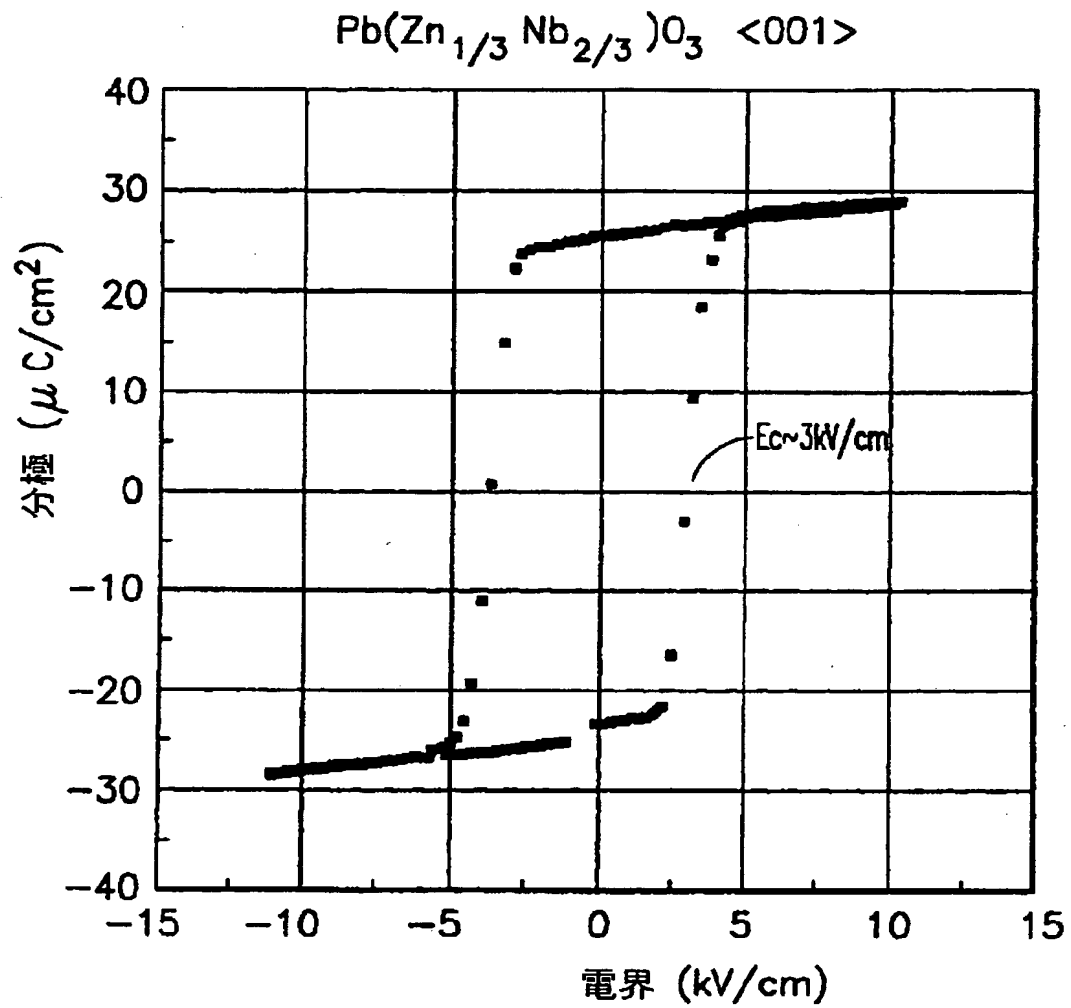
【図5】

図5



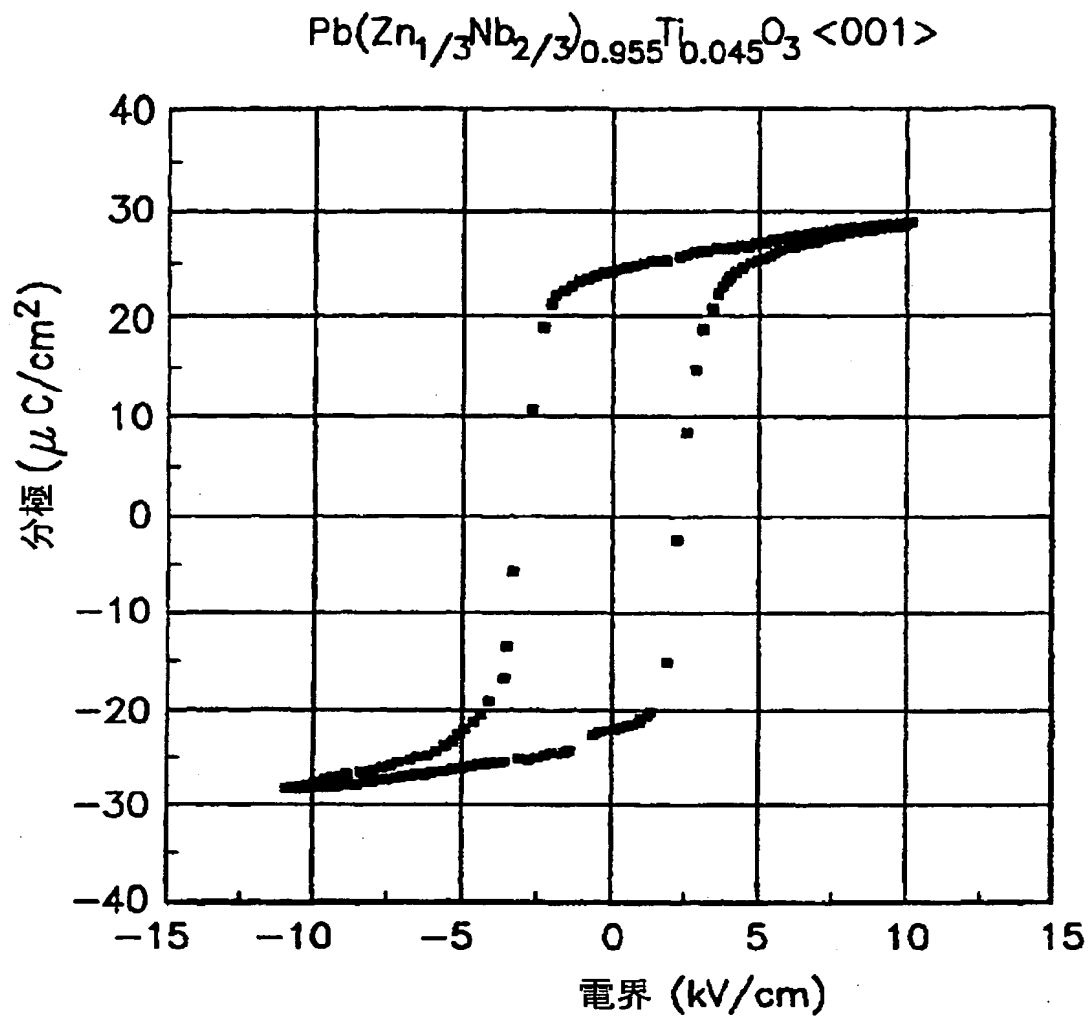
【図6】

図6 (a)



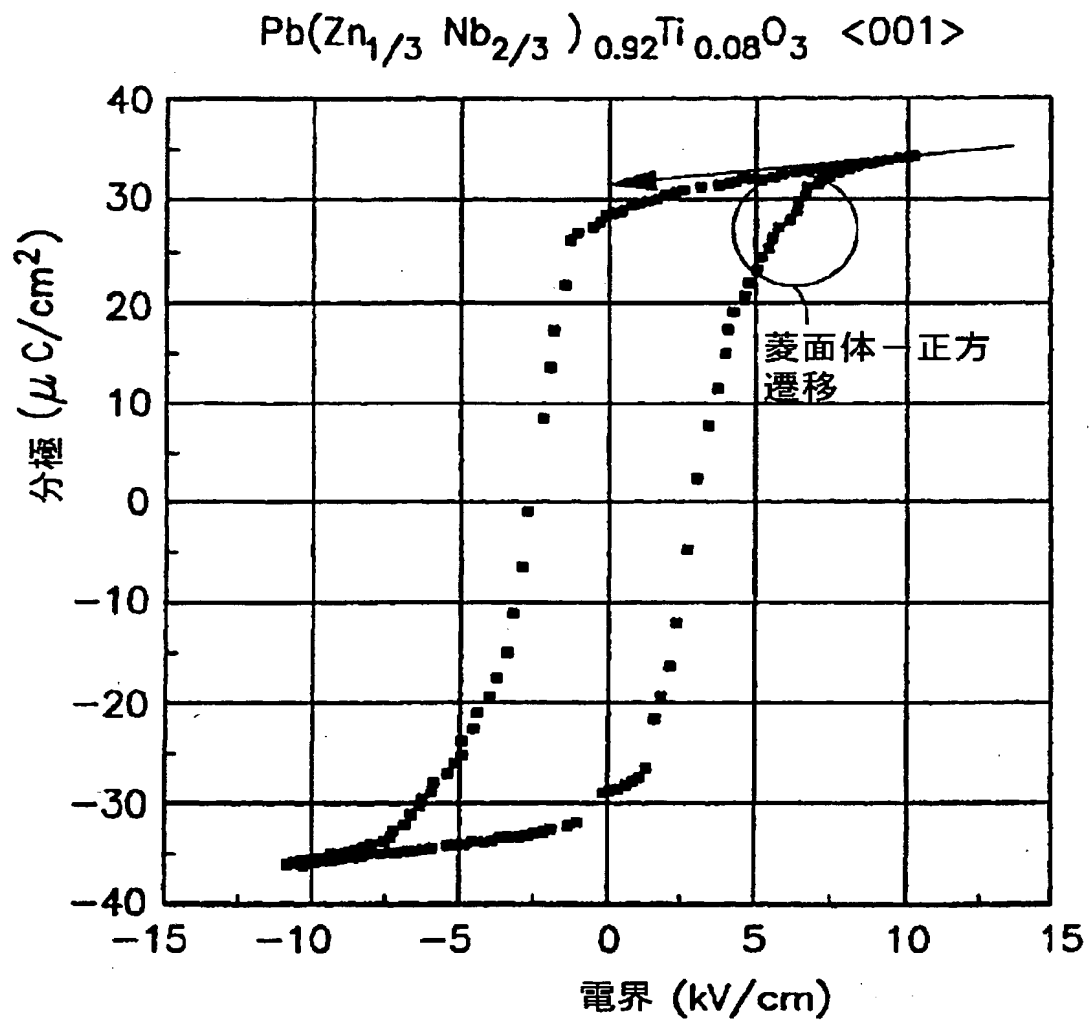
【図6】

図6 (b)



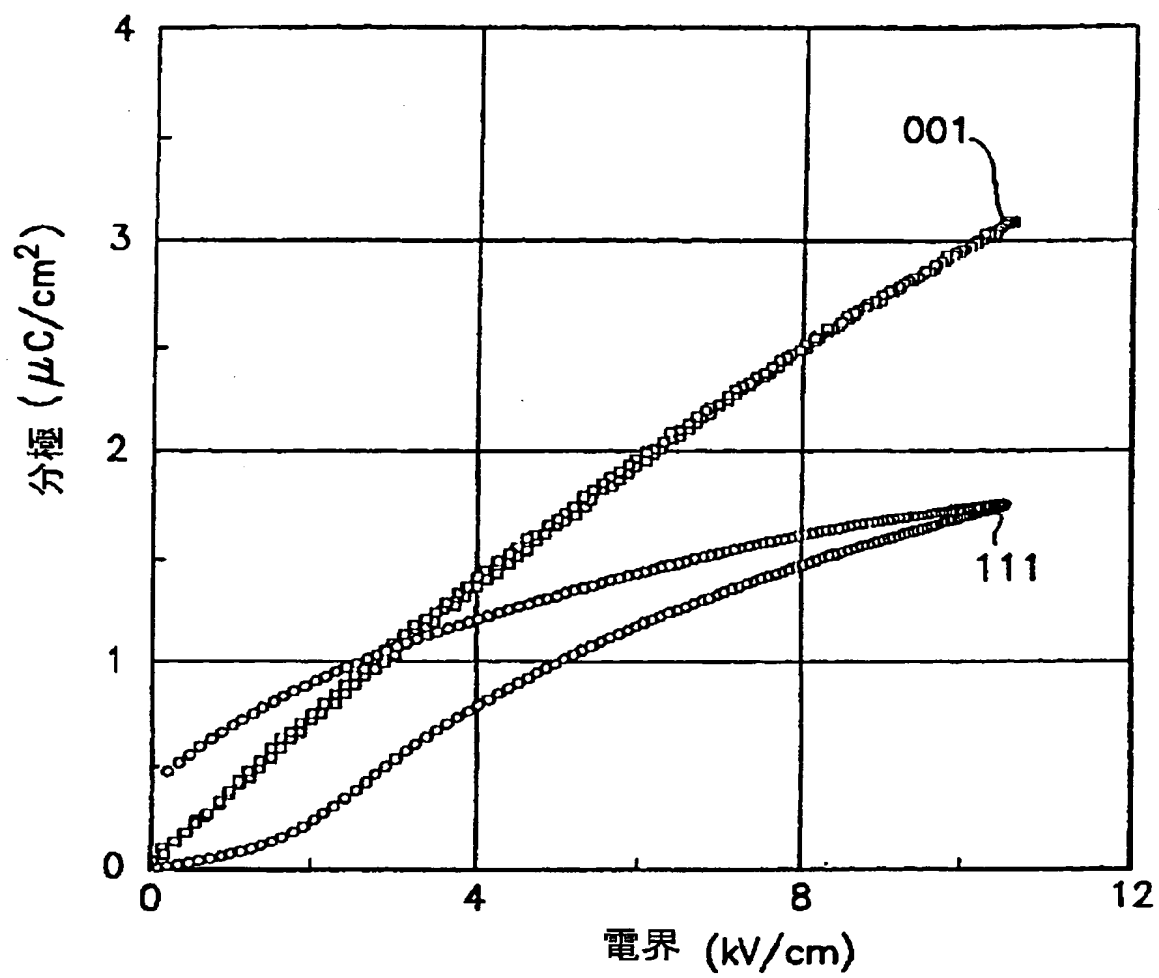
【図6】

図6 (c)



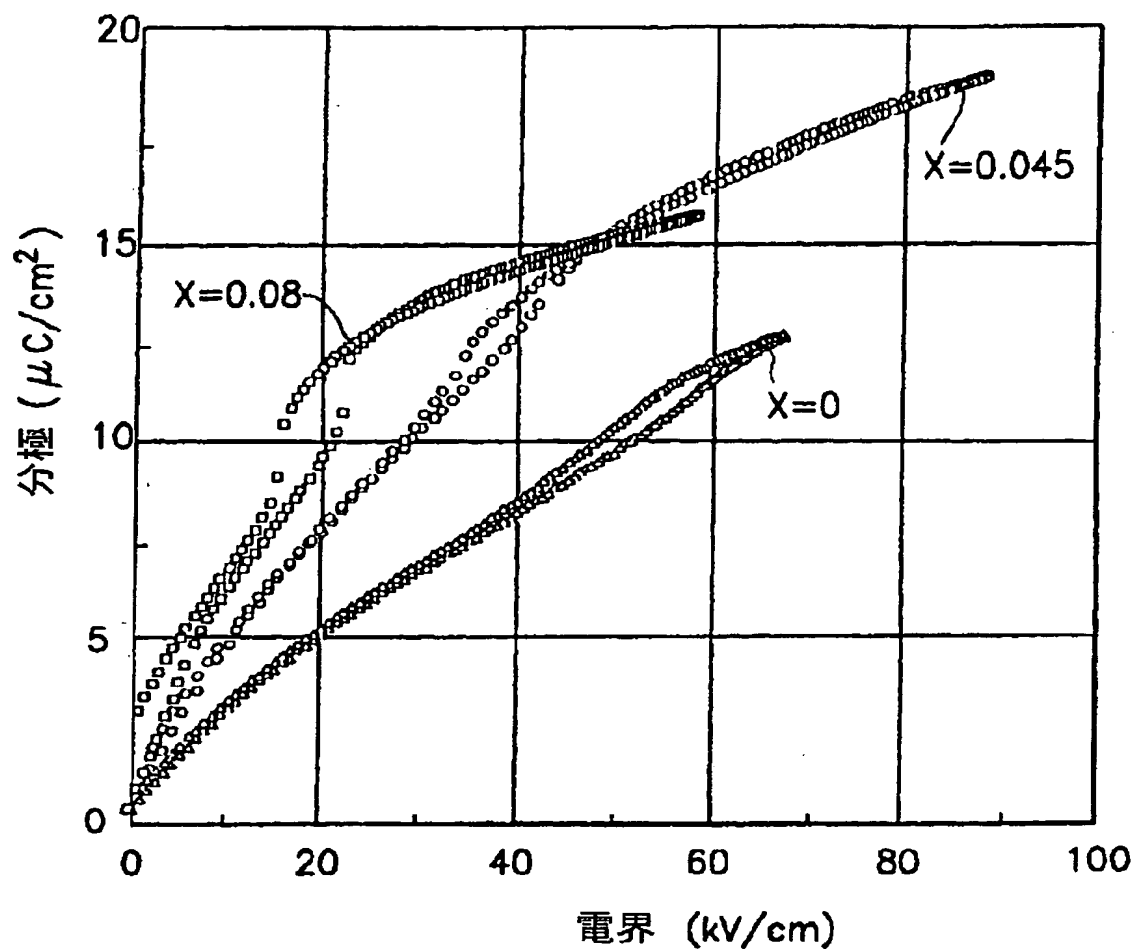
【図7】

図7



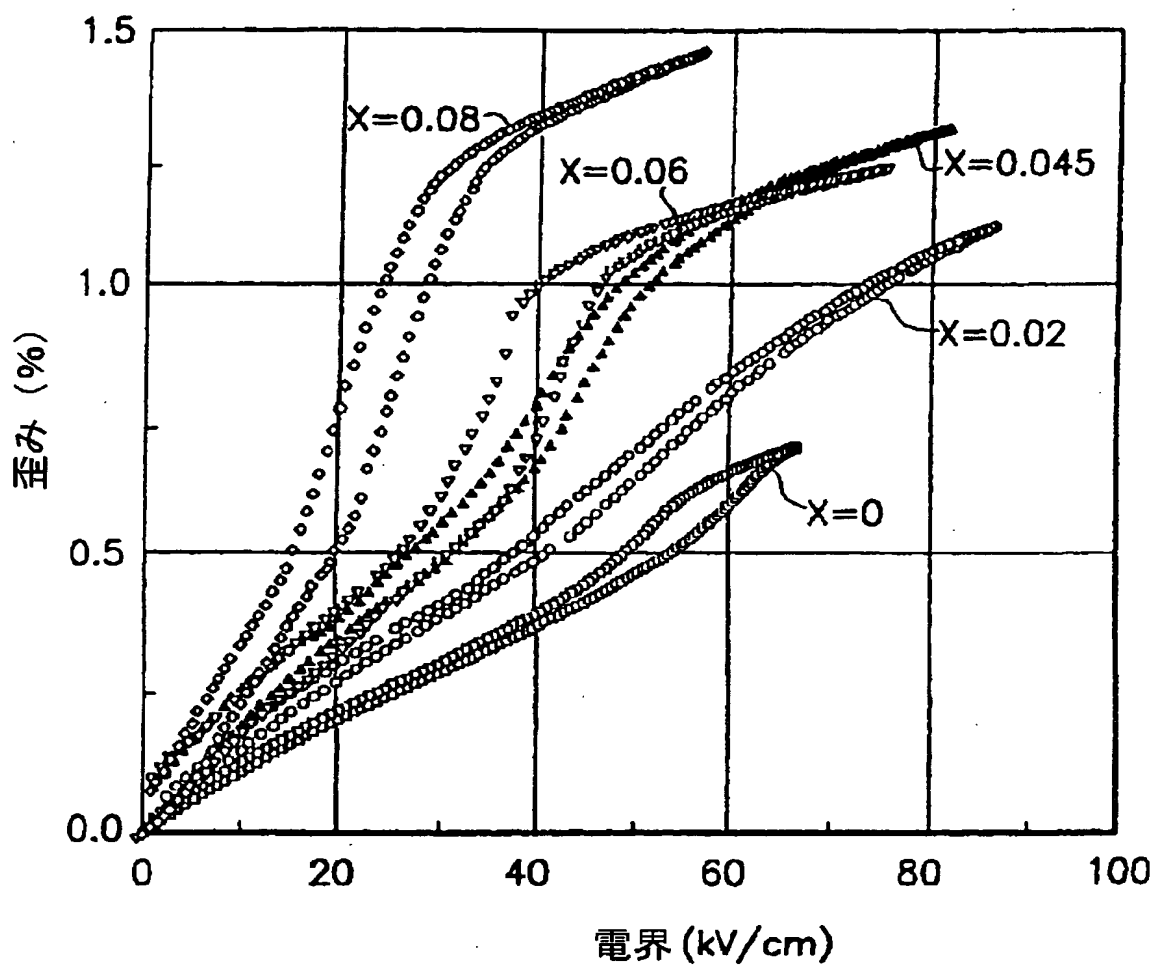
【図8】

図8



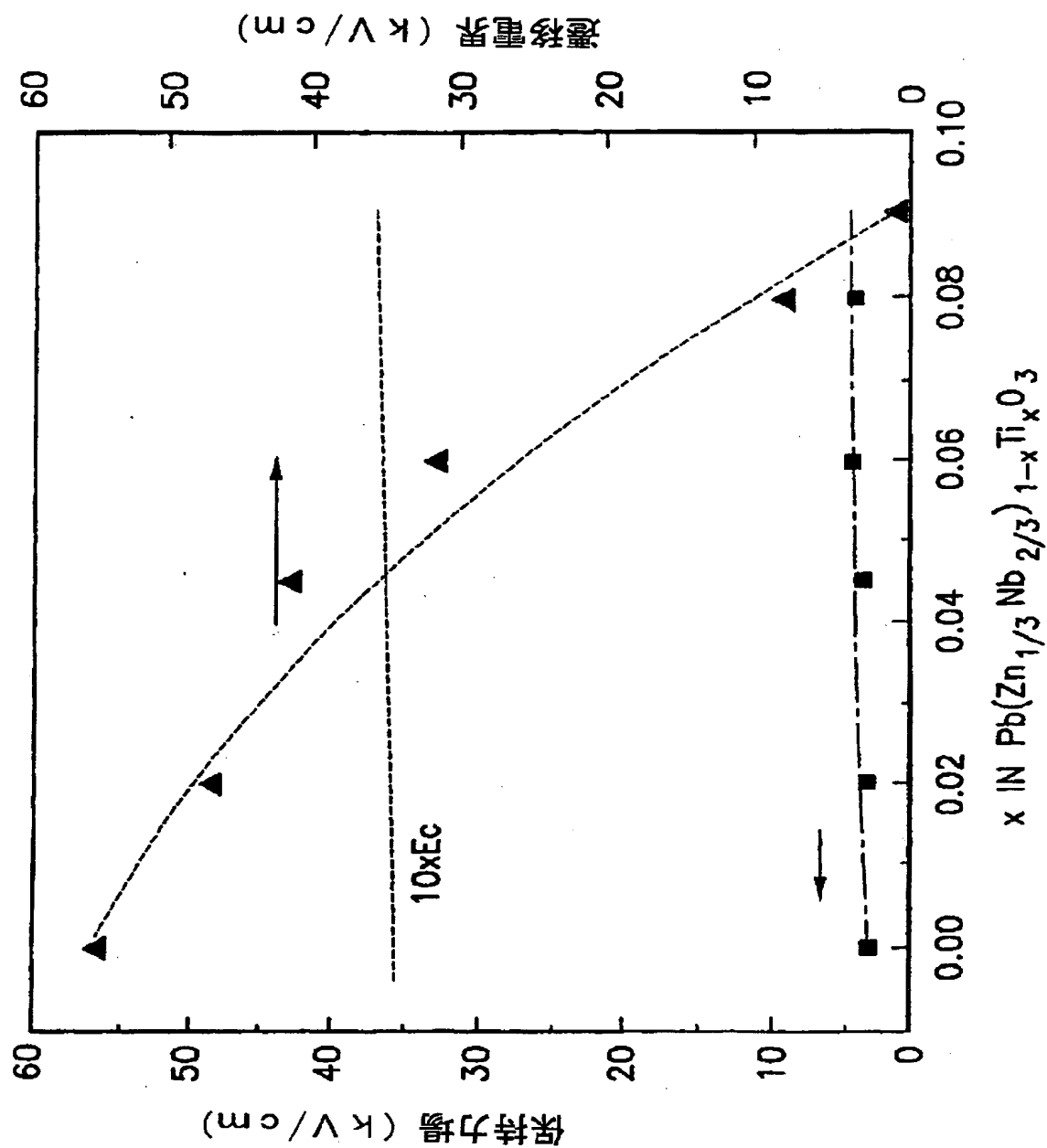
【図9】

図9



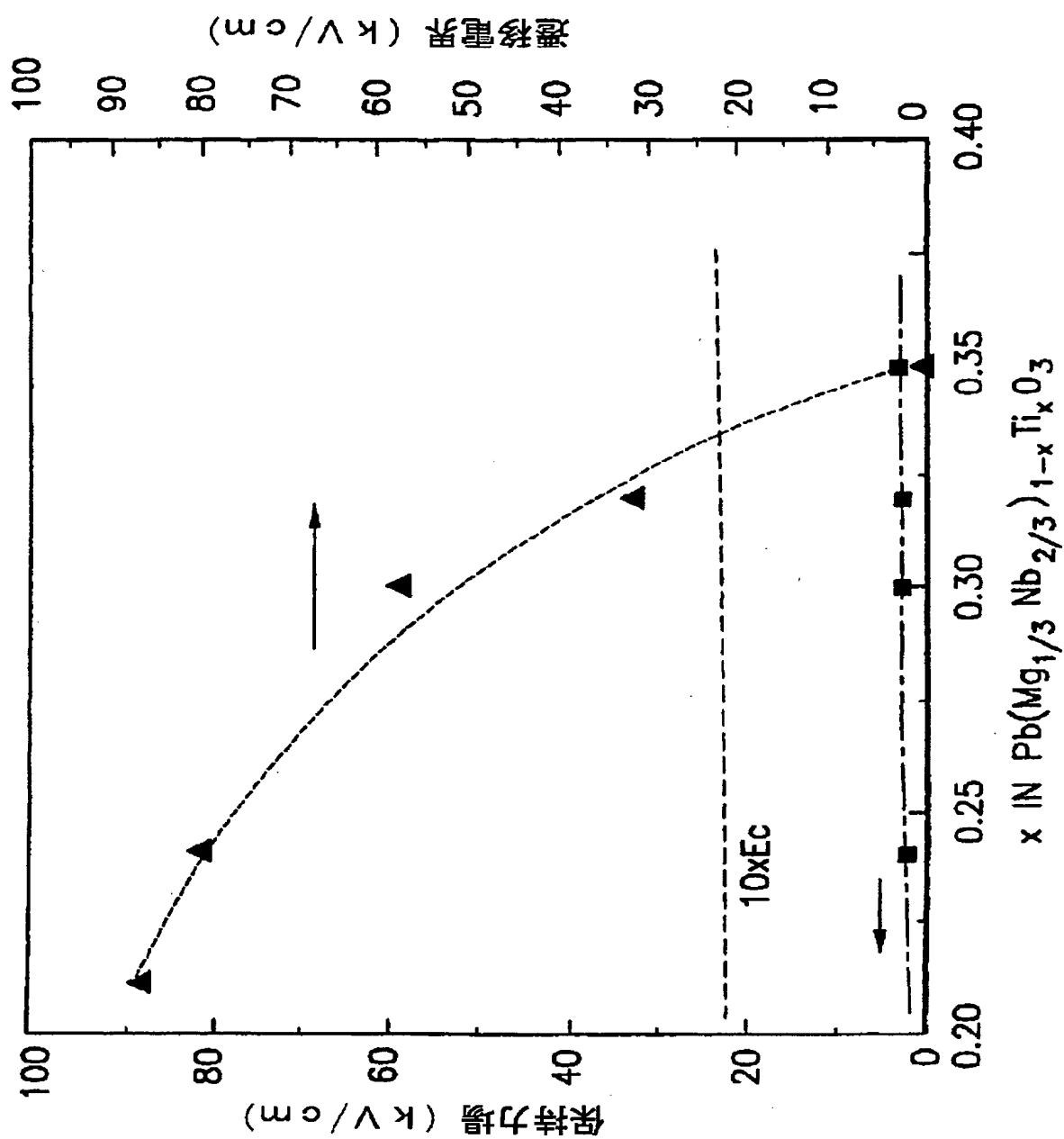
【図10】

図10

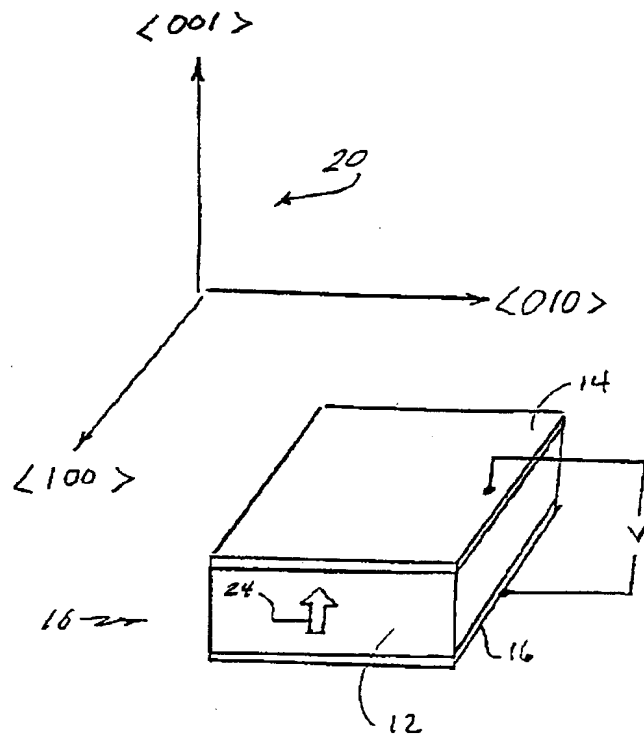


【図11】

図11

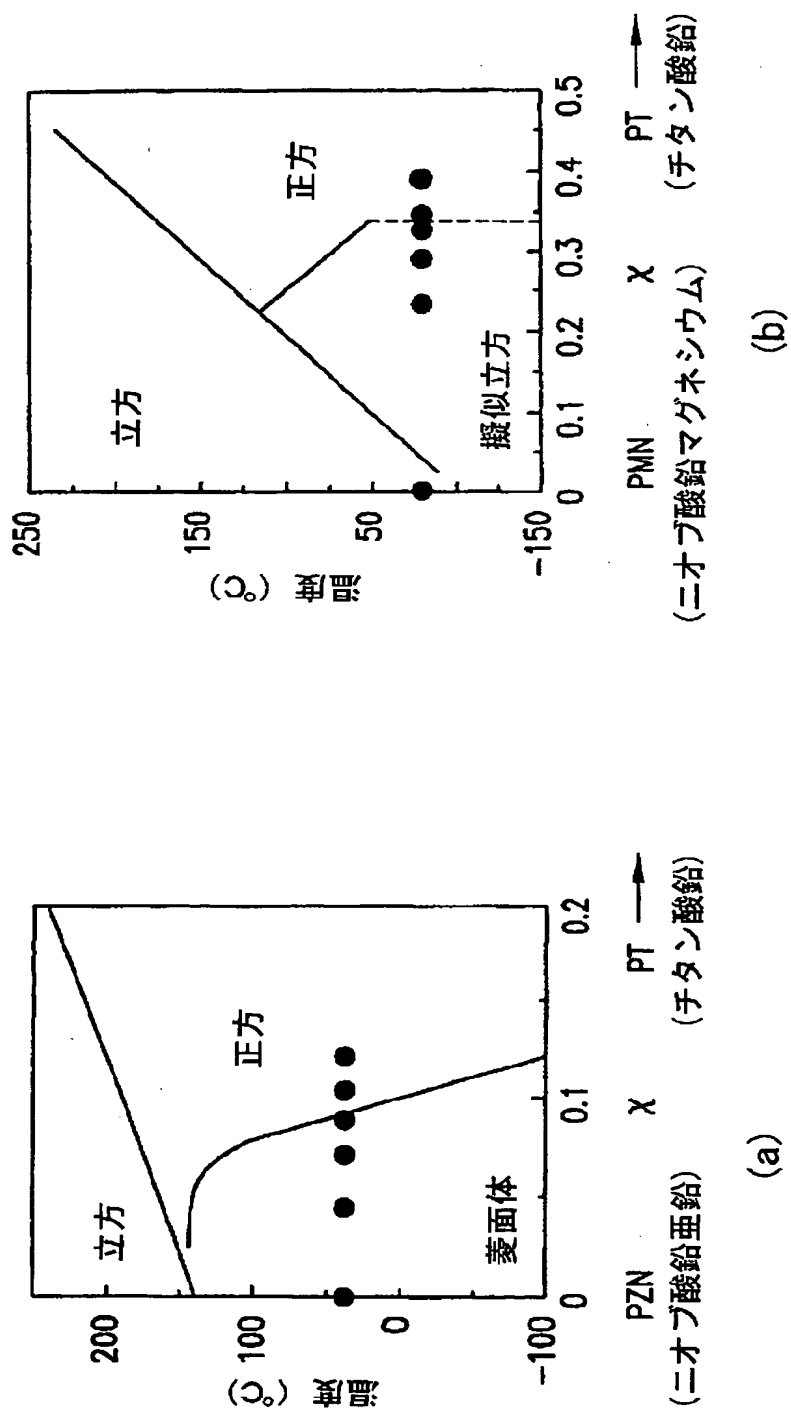


【図12】

FIG 12

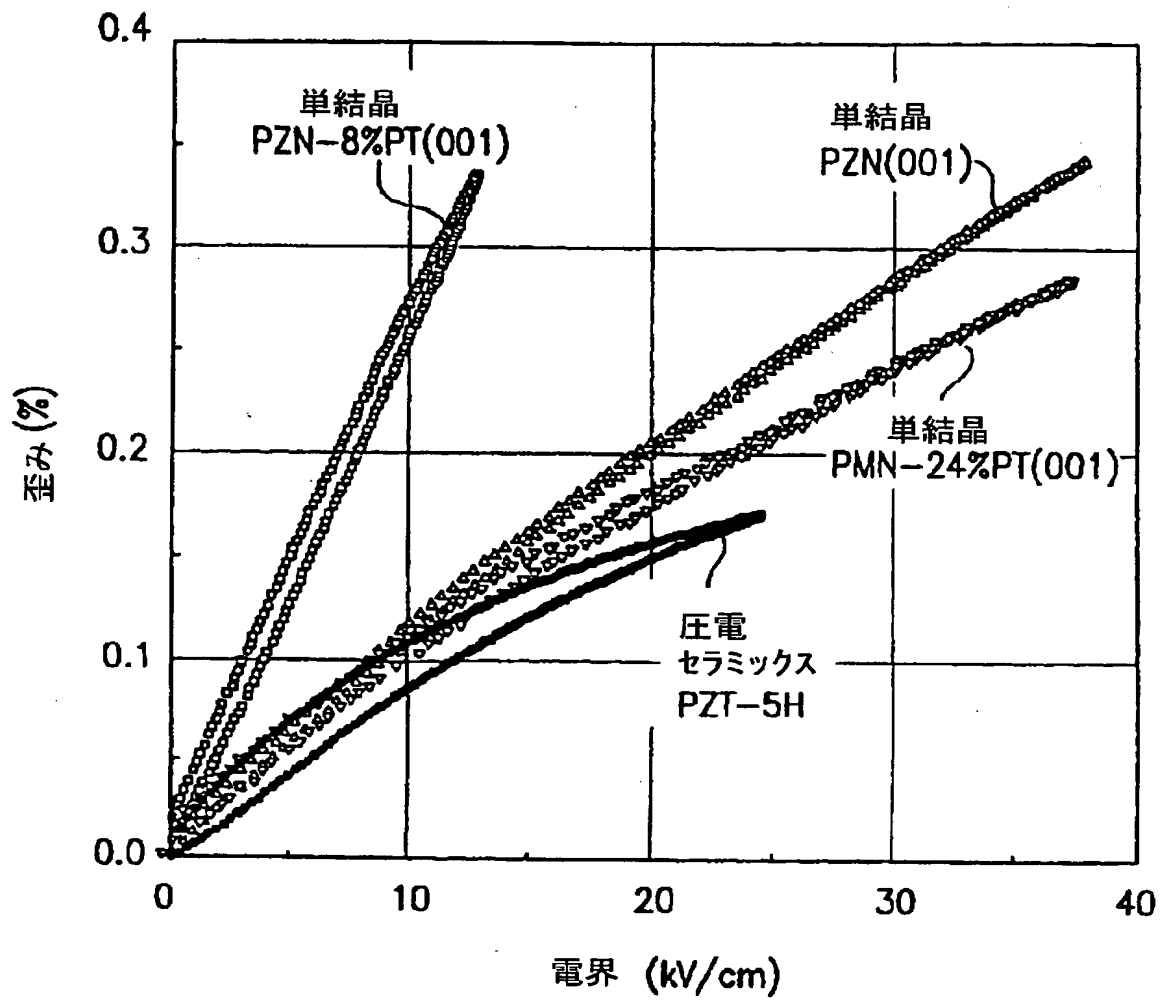
【図13】

図13



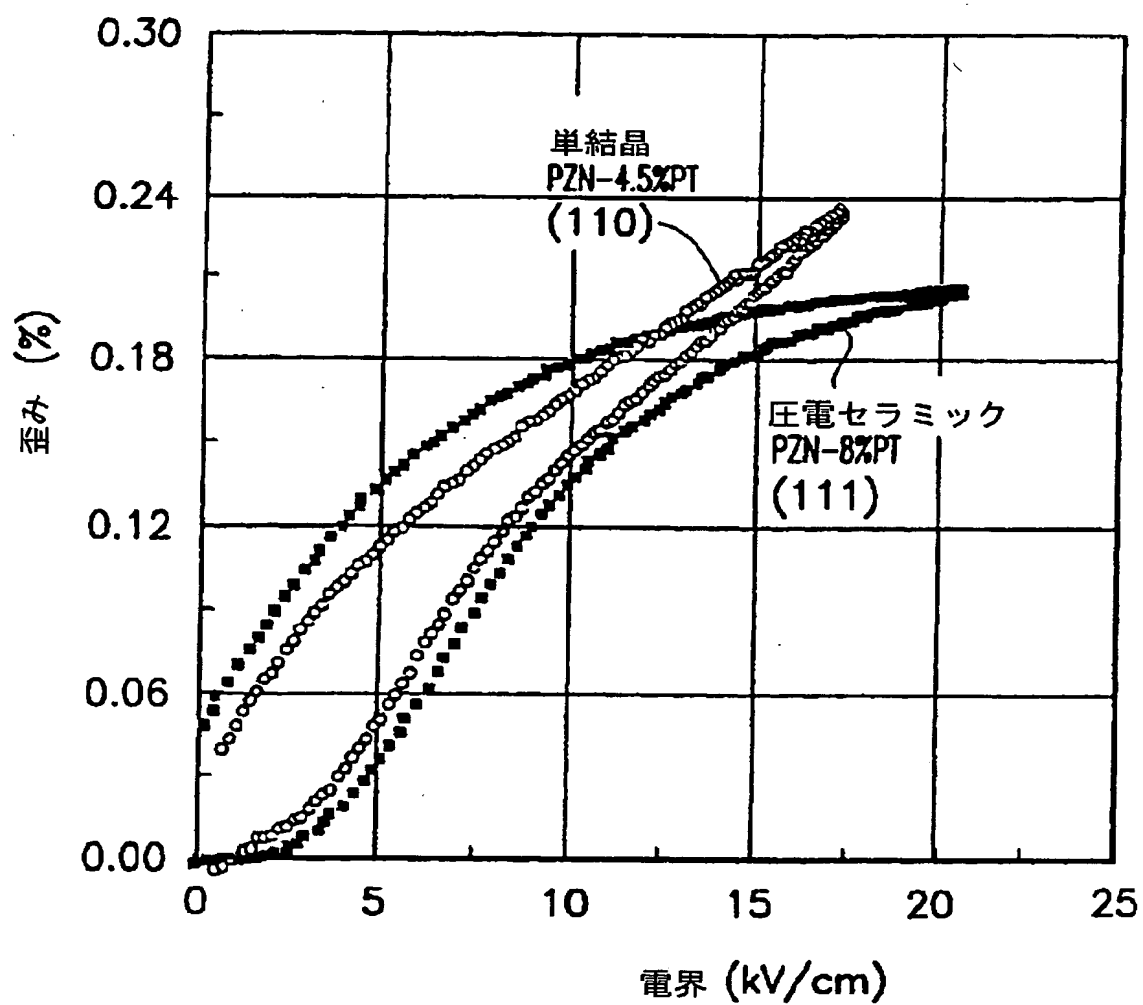
【図14】

図14



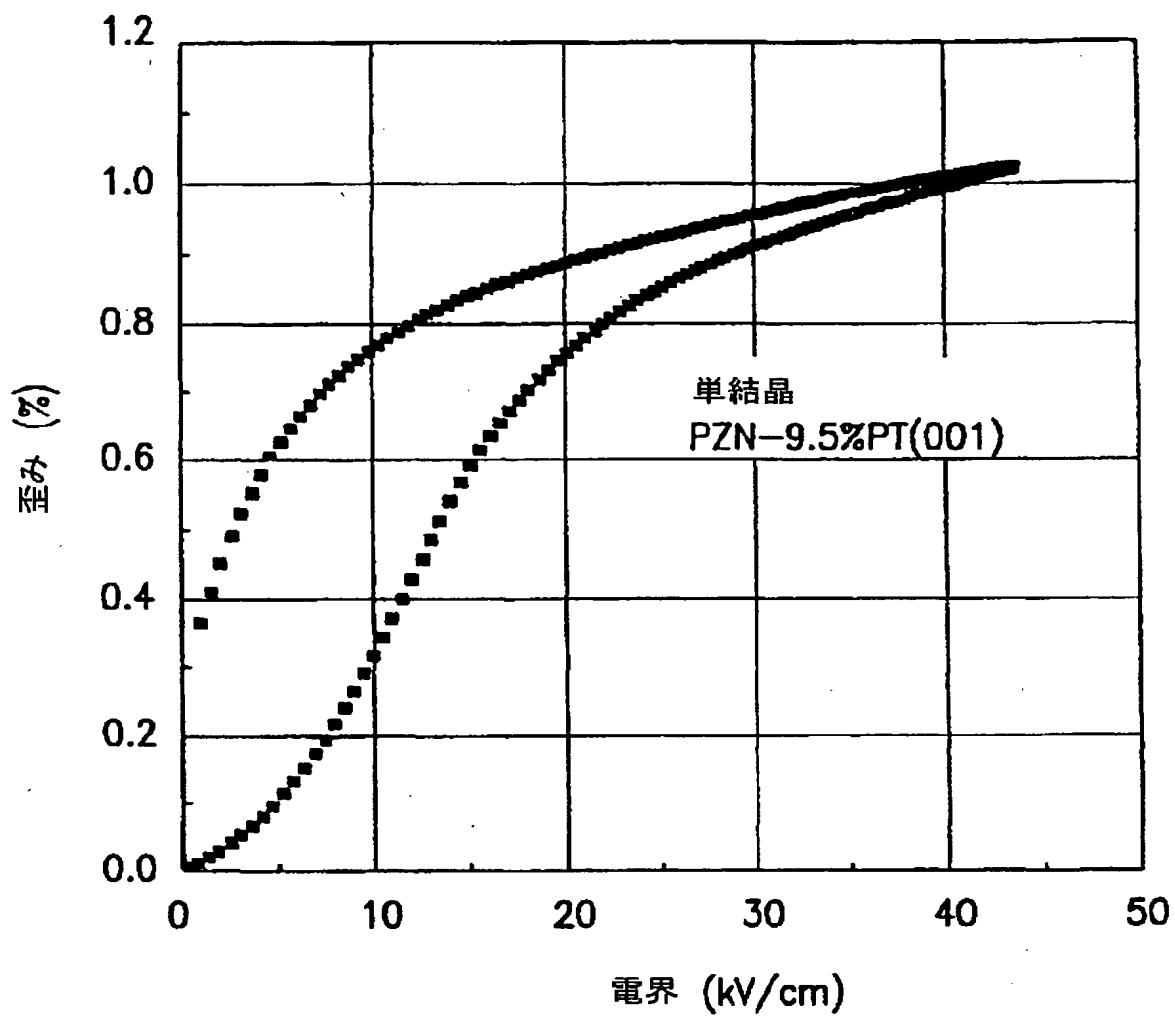
【図15】

図15



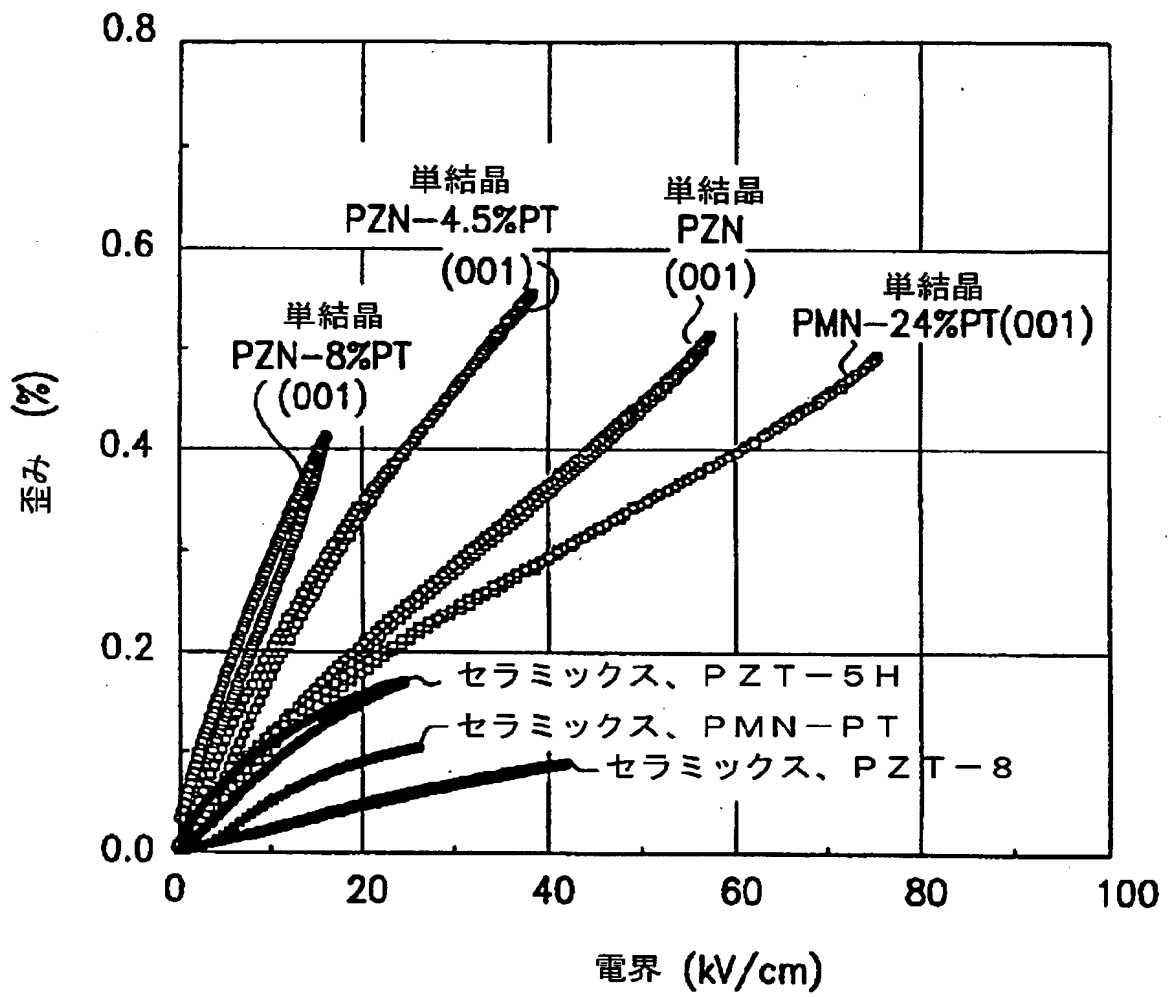
【図16】

図16



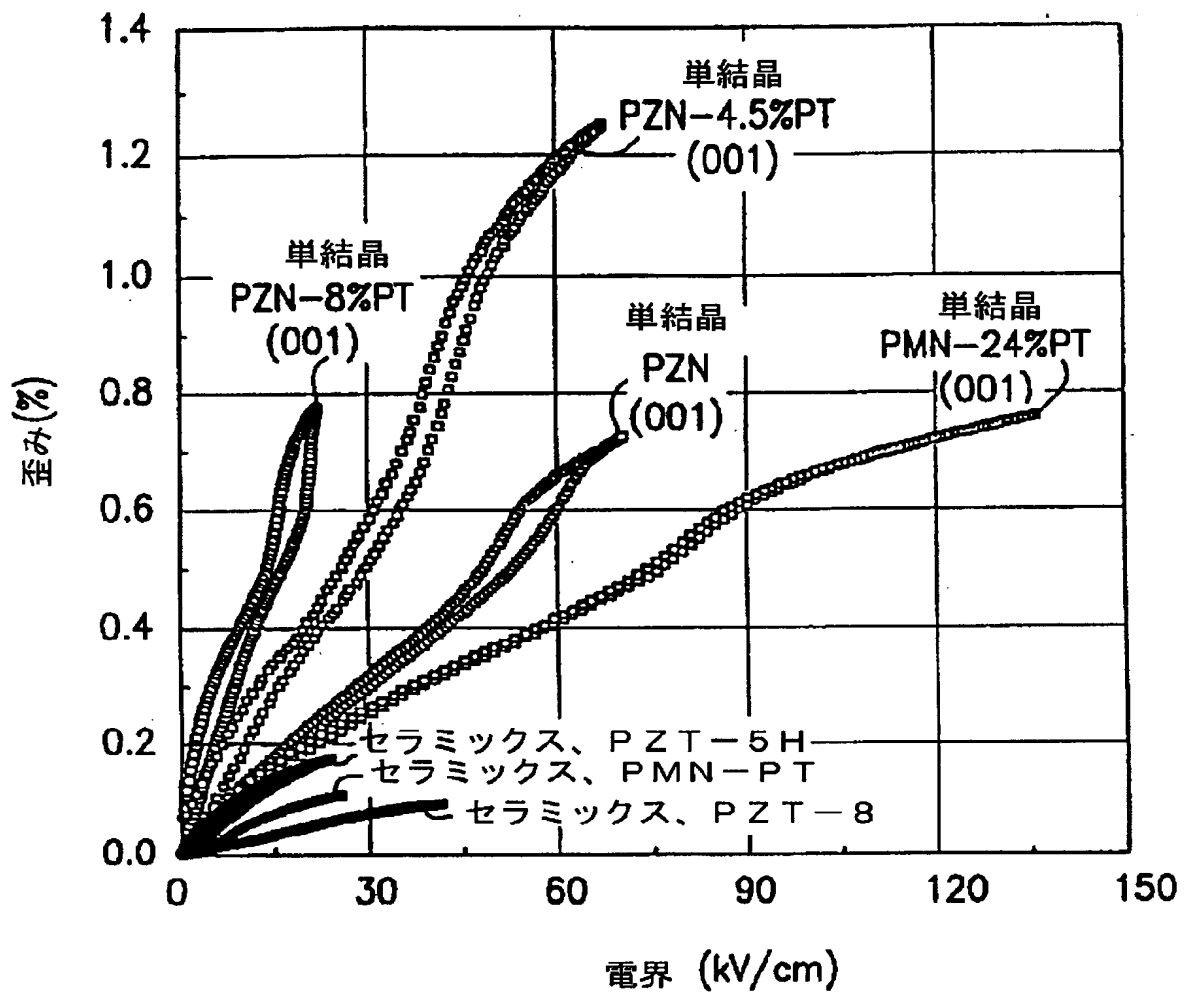
【図17】

図17



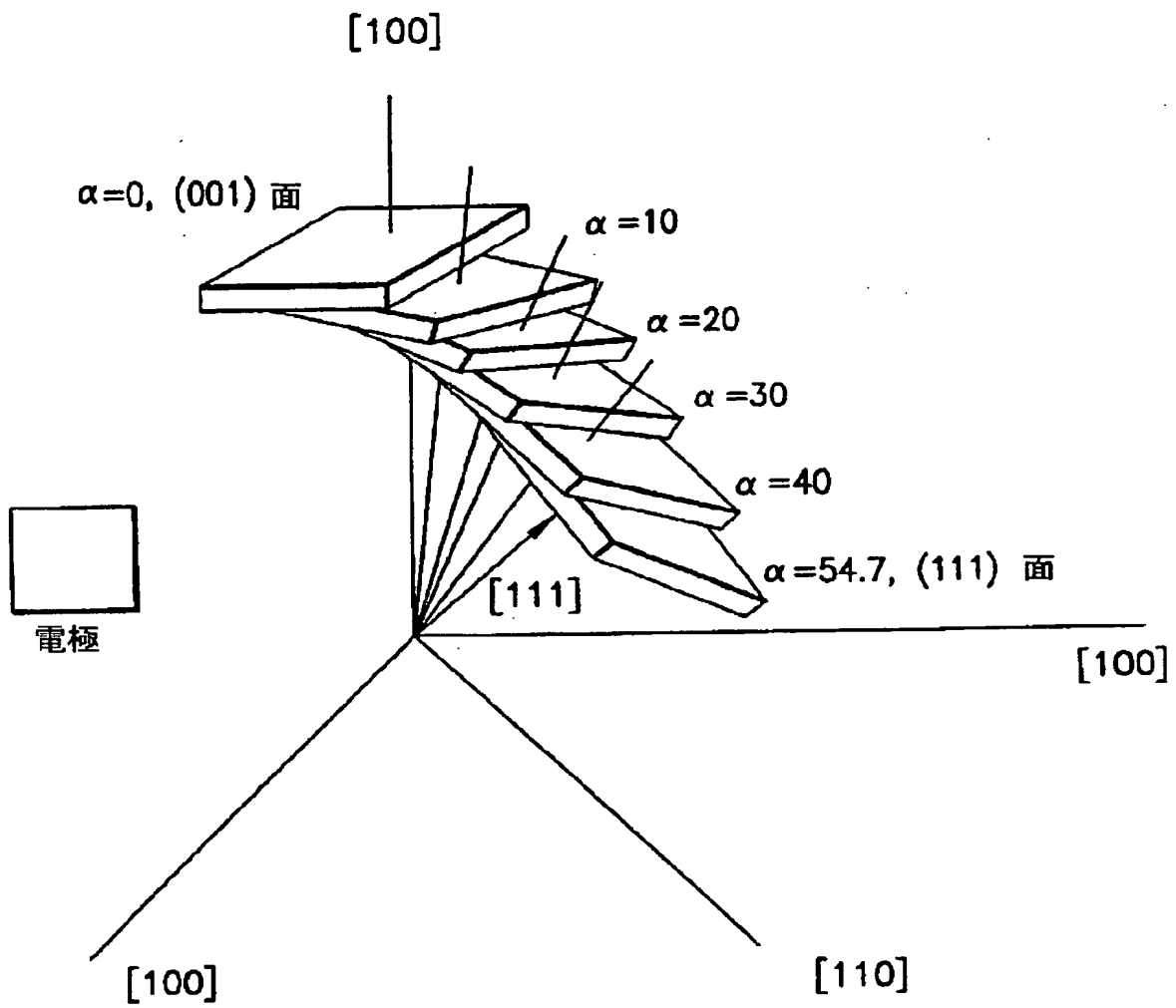
【図18】

図18



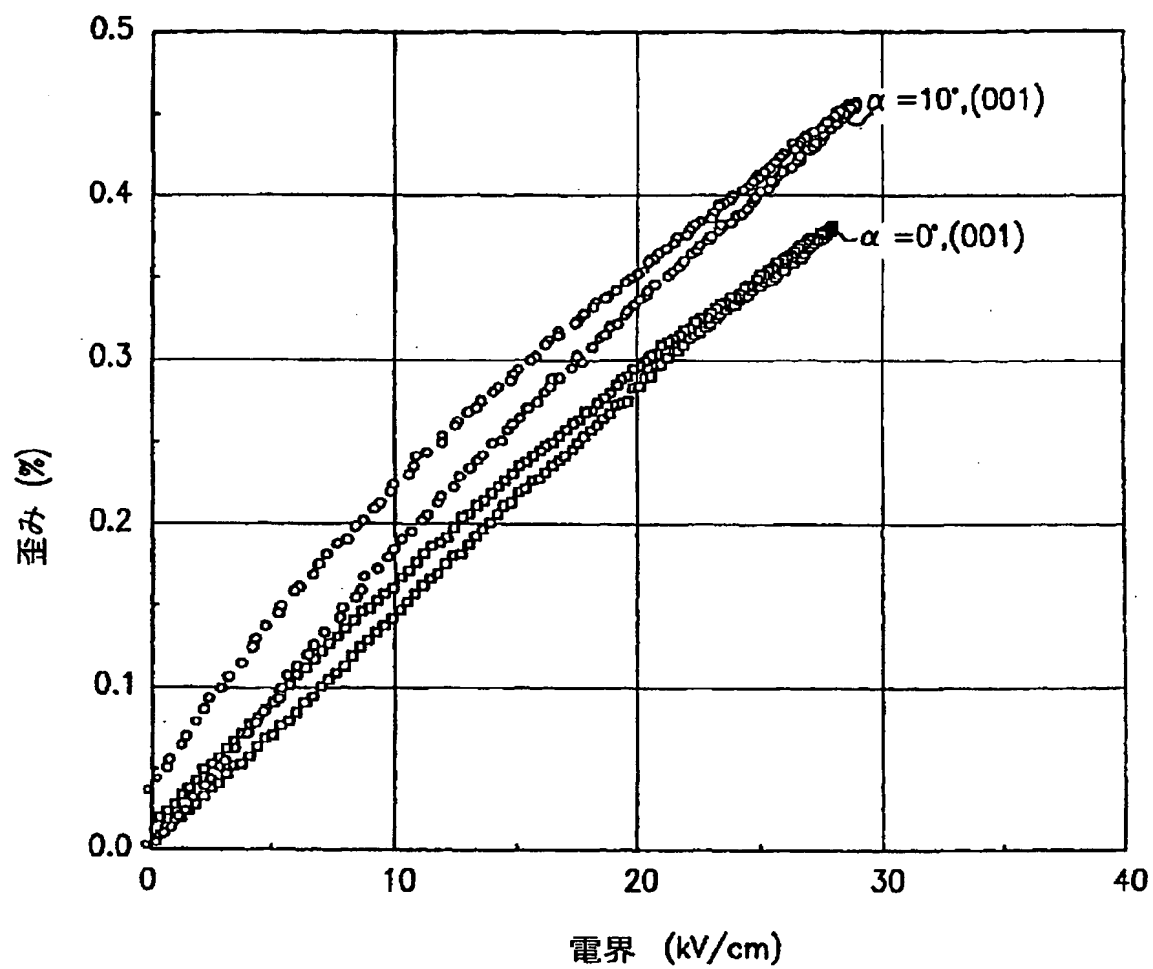
【図19】

図19



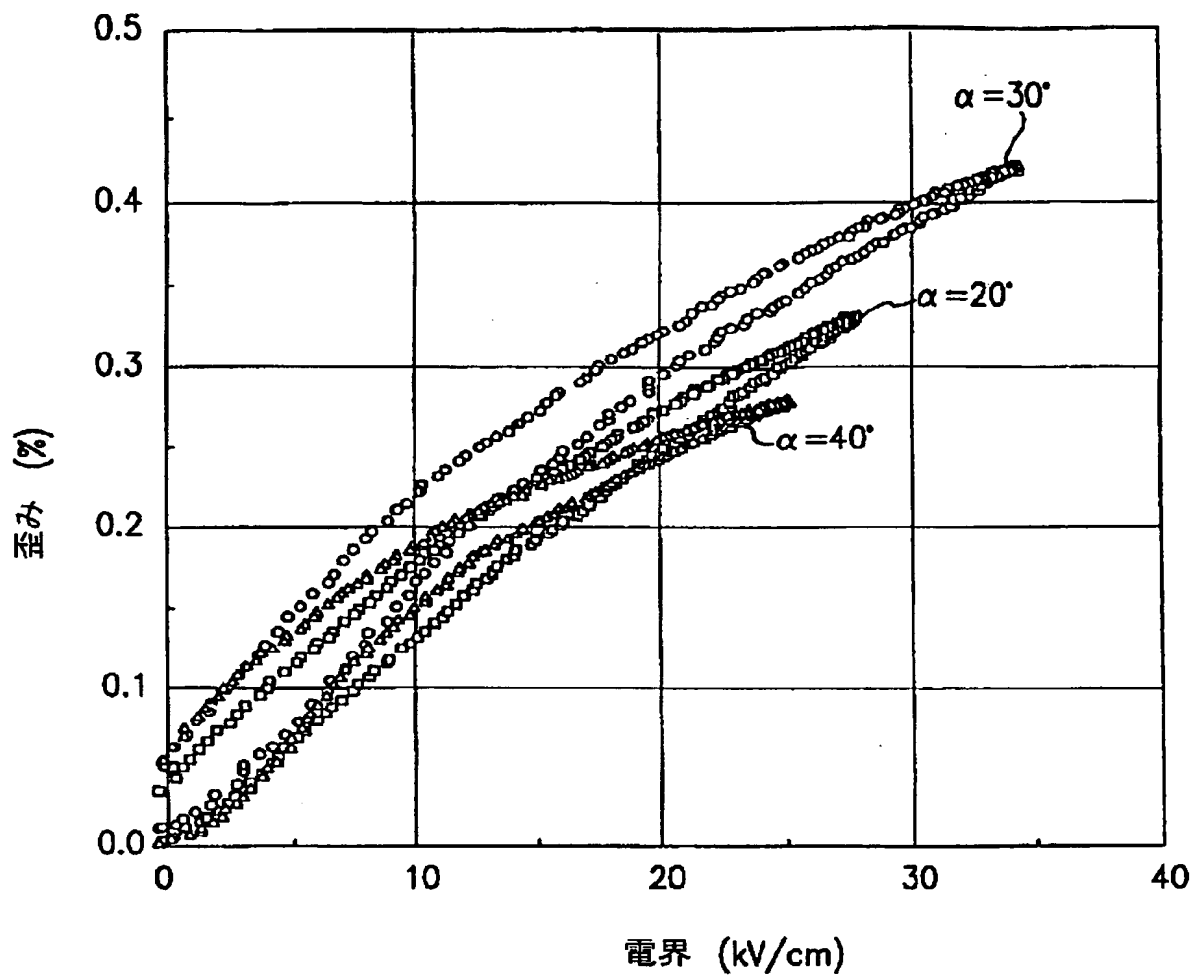
【図20】

図20



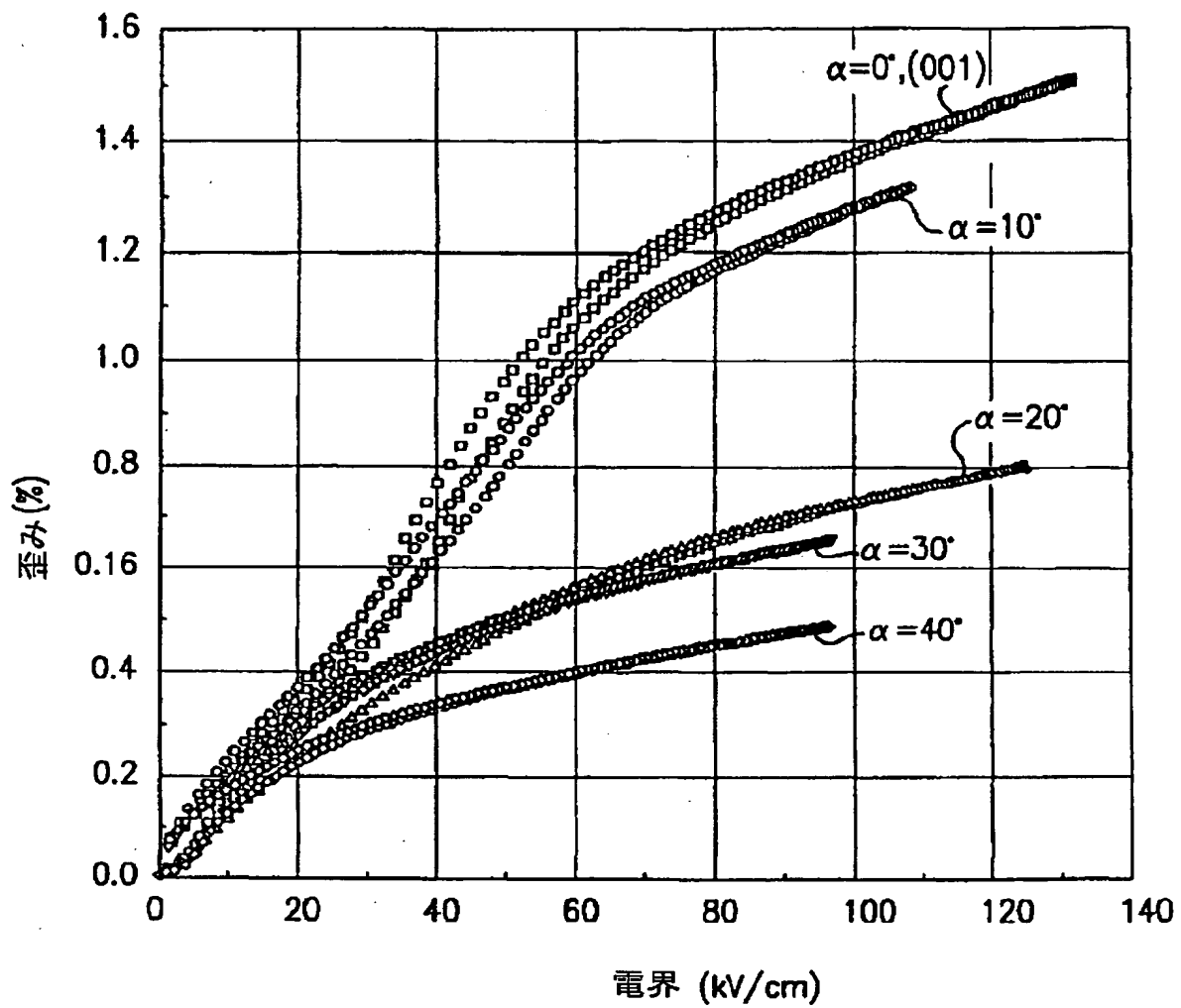
【図21】

図21



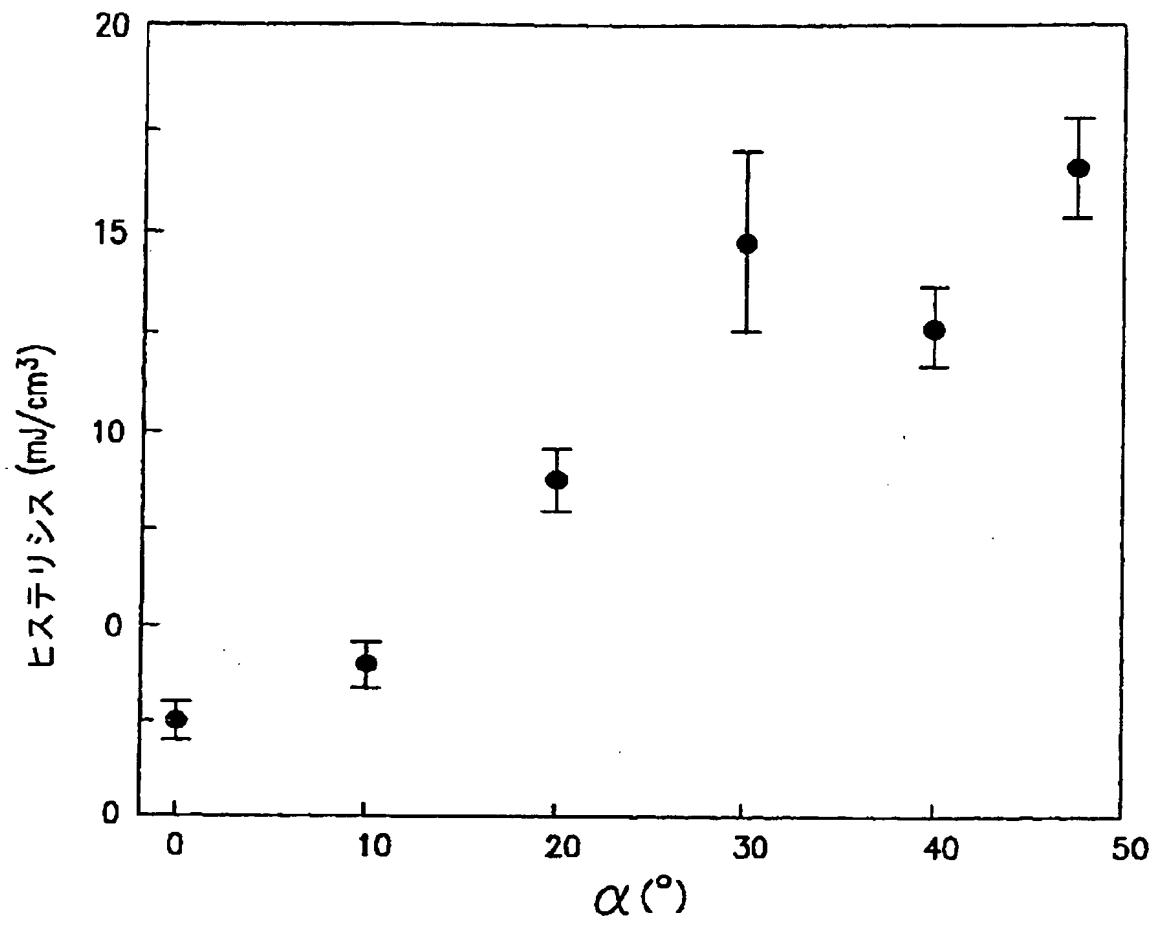
【図22】

図22



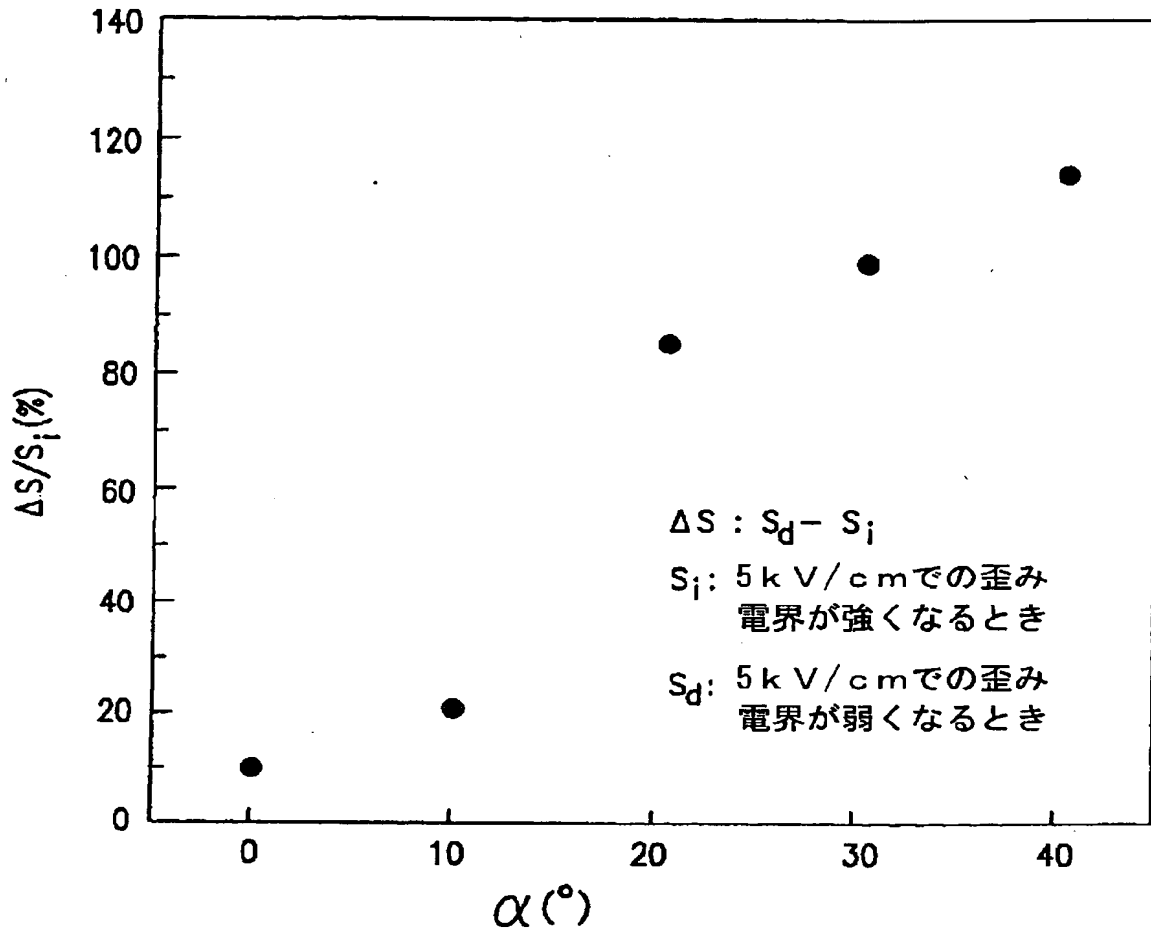
【図23】

図23



【図24】

図24



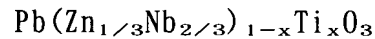
【手続補正書】

【提出日】平成11年8月27日(1999. 8. 27)

【補正内容】

請求の範囲

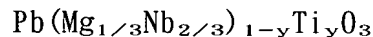
1. ニオブ酸鉛亜鉛－チタン酸鉛固溶体の単結晶を備える変換器であって、該ニオブ酸鉛亜鉛－チタン酸鉛固溶体の単結晶は、次の式で表される組成をもつ、



ここで、 $0 \leq x < 0.05$ である。

2. 上記単結晶は、それぞれの疑似立方<001>方向に沿って配向されている請求項1に記載の変換器。

3. ニオブ酸鉛マグネシウム－チタン酸鉛の単結晶を含んでいる変換器であって、該ニオブ酸鉛マグネシウム－チタン酸鉛固溶体の単結晶は、次の式で表される組成をもつ、



ここで、 $0.20 < y \leq 0.50$ である。

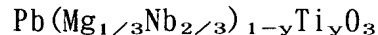
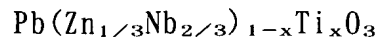
4. y が $0.20 < y \leq 0.35$ の範囲にある請求項3に記載の変換器。
 5. y が $0.35 < y \leq 0.50$ の範囲にある請求項3に記載の変換器。
 6. y が $0.25 < y \leq 0.33$ の範囲にある請求項3に記載の変換器。
 7. 上記単結晶がそれぞれの疑似立方<001>方向に沿って配向されている請求項3に記載の変換器。

8. 強誘電体材料であるニオブ酸鉛亜鉛－チタン酸鉛およびニオブ酸鉛マグネシウム－チタン酸鉛のうち少なくとも一方の強誘電体単結晶を有する本体と、

前記本体に電界を加える手段と、を備え、

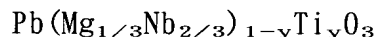
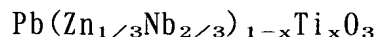
前記電界は、前記少なくとも一方の単結晶の<001>結晶軸のほぼ $\pm 20^\circ$ の範囲に向いている変換器。

9. 前記単結晶は、ニオブ酸鉛亜鉛－チタン酸鉛およびニオブ酸鉛マグネシウム－チタン酸鉛の固溶体であり、次の式で表される組成をもつ請求項8に記載の変換器、



ここで、 $0 \leq x < 0.10$ で、 $0 \leq y < 0.40$ である。

10. 前記単結晶は、ニオブ酸鉛亜鉛-チタン酸鉛およびニオブ酸鉛マグネシウム-チタン酸鉛の固溶体であり、次の式で表される組成をもつ請求項8に記載の変換器、



ここで、 $0 \leq x < 0.09$ で、 $0 \leq y < 0.35$ である。

11. 前記本体は、前記強誘電体材料の複数の単結晶を含み、該複数の単結晶は、そのそれぞれの結晶軸をほぼ整列させるよう配向されている請求項8に記載の変換器。

12. 前記それぞれの結晶軸は、ほぼ $\pm 20^\circ$ の範囲に整列している請求項8に記載の変換器。

13. 前記電界を加える手段は、前記本体をはさむ1対の導電性電極を含む

請求項8に記載の変換器。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US98/01521

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(6) : H01L 41/04

US CL : 310/357,358,313A

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 310/357,358,313A

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

APS, Derwent

crystal, lead magnesium niobate, lead zinc niobate, orientation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5,402,791A (Saitoh et al) 04 April 1995 (04/04/95), entire document, specifically col. 14, lines 29-35.	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
B earlier document published on or after the international filing date	*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
L documents which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	*A* document member of the same patent family
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search

16 MARCH 1998

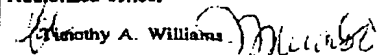
Date of mailing of the international search report

07 MAY 1998

Name and mailing address of the ISA/US
Commissioner of Patents and Trademarks
Box PCT
Washington, D.C. 20231

Facsimile No. (703) 305-3230

Authorized officer


 Timothy A. Williams
 Telephone No. (703) 308-1782

フロントページの続き

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW

(72) 発明者 シュラウト・トーマス・アール
アメリカ合衆国16870ペンシルベニア州
ポート・マティルダ、ジュリアン・パイク
153

(72) 発明者 ロバス・パトリック・ディー
アメリカ合衆国16870ペンシルベニア州
ポート・マティルダ、アール・ディー
1、ボックス 387

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.